

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Гурьянов Константин Евгеньевич

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДА
ГРАФЕНА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ЕГО ОСНОВЕ**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Елисеев Андрей Анатольевич

Москва - 2024

Оглавление

Введение.....	6
1. Литературный обзор	13
1.1. Терминологические особенности, связанные с описанием структуры оксида графена. ...	13
1.2. Методы синтеза коллоидных суспензий оксида графена.....	14
1.3. Механизм формирования оксида графена	16
1.4. Структурная модель оксида графена.....	23
1.4.1. Динамическая структурная модель оксида графена	33
1.5. Основные методы исследования химического состава и микроструктуры мембран на основе оксида графена	36
1.5.1. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией	37
1.5.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	39
1.5.3. Спектроскопия поглощения в УФ и видимой области	41
1.5.4. Инфракрасная спектроскопия.....	42
1.5.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	46
1.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	48
1.6. Восстановление оксида графена	53
1.6.1. Термическое «восстановление».....	54
1.6.2. Химическое восстановление.....	58
1.6.3. Электрохимическое восстановление	61
1.7. Методы формирования селективного слоя.....	65
1.7.1. Вакуумная фильтрация.....	65
1.7.2. Фильтрация под давлением	67
1.7.3. Метод нанесения на вращающуюся подложку	70
1.7.4. Метод распыления суспензии.....	71
1.8. Сорбционные свойства оксида графена	73
1.8.1. Изменение структуры мембраны в процессе сорбции полярных растворителей	74
1.8.2. Изменение структуры мембраны в процессе сорбции катионов Me^{Z+}	77
1.9. Механизмы транспорта постоянных и конденсирующихся газов через селективный слой оксида графена.....	80
1.9.1. Транспорт постоянных газов	81
1.9.2. Транспорт молекул воды.....	83
1.9.3. Транспорт молекул воды через селективный слой оксида графена, содержащего катионы металлов	85
1.10. Постановка задачи исследования.....	87

2. Экспериментальная часть	89
2.1. Синтез водных суспензий оксида графена.....	89
2.1.1. Метод Броди	89
2.1.2. Модифицированный метод Хаммерса	89
2.1.3. Метод Хаммерса (модификация Эйглера)	89
2.2. Синтез углеродных наночастиц	90
2.2.1. Синтез углеродных нанолент	90
2.2.2. Синтез фуллеренолов	90
2.3. Формирование мембран	91
2.3.1. Синтез подложек анодного оксида алюминия	91
2.3.2. Нанесение селективного слоя на пористые подложки.....	92
2.3.3. Формирование свободностоящих мембран.....	95
2.3.4. Формирование свободностоящих мембран с фиксированным межплоскостным расстоянием	95
2.4. Модификация межслоевого пространства оксида графена.....	96
2.4.1. Интеркаляция углеродных наночастиц	96
2.4.2. Интеркаляция катионов I и II групп.....	96
2.4.3. «Вскрытие» проб оксида графена, интеркалированного катионами металлов	97
2.5 Восстановление оксида графена	97
2.5.1. Термическое «восстановление».....	97
2.5.2. Электрохимическое восстановление	97
2.6. Методы исследований и измерений	97
2.6.1. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией.	97
2.6.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	97
2.6.3. Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием.....	98
2.6.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	98
2.6.5. Спектроскопия поглощения в УФ и видимой зонах.	98
2.6.6. Измерение контактного угла смачивания	98
2.6.7. Динамическое рассеяние света	98
2.6.8. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ.....	99
2.6.9. Просвечивающая электронная микроскопия	99
2.6.10. Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	99
2.6.11. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	99
2.6.12. Малоугловая и широкоугловая рентгеновская дифракция при скользящем падении пучка.....	100

2.6.12.1. Разработка методики экспериментального определения межслоевого расстояния в слоистых мембранах методом малоугловой и широкоугловой дифракции при скользящем падении пучка в режимах <i>in-situ</i> и <i>in-operando</i>	100
2.6.12.2. Разработка методики количественного описания параметров микроструктуры мембранных материалов	102
2.6.12.3. Параметры дифракционных экспериментов	102
2.6.13. Исследование транспортных свойств мембранных материалов	103
2.6.13.1. Измерение проницаемости по постоянным газам	103
2.6.13.2. Измерение проницаемости по молекулам воды	103
2.6.13.3. Измерение проницаемости по молекулам низших спиртов	105
2.6.13.4. Измерение ионной проводимости	106
2.6.14. Исследование сорбционной емкости бумаг на основе оксида графена по молекулам воды и низших спиртов	106
3. Обсуждение результатов	108
3.1. Влияние предыстории синтеза оксида графена на микроструктуру и транспортные свойства мембран на его основе	108
3.1.1. Сравнение микроструктуры и химического состава мембран на основе ОГ-Б и ОГ-Х	108
3.1.2. Сравнение транспортных свойств мембран на основе ОГ-Б и ОГ-Х	112
3.2. Транспортные свойства мембран, полученных с использованием различных методик формирования селективного слоя	114
3.3. <i>In situ</i> и <i>In operando</i> исследование микроструктуры и транспортных свойств мембран на основе оксида графена	118
3.4. Модификация межслоевого пространства мембран на основе оксида графена при помощи углеродных наночастиц.	128
3.4.1. Микроструктура и химический состав композитных мембран с углеродными наночастицами	128
3.4.2. Структурные разупорядочения и транспортные свойства интеркалированных мембран	132
3.5. Стабилизация межплоскостного пространства при помощи эпоксидных смол для эффективного разделения катионов	137
3.6. Исследование транспортных свойств мембран, интеркалированных катионами металлов	145
3.6.1. Микроструктура и химический состав оксида графена, интеркалированного катионами металлов	145
3.6.2. Сорбционная емкость оксида графена по катионам I и II групп	149

3.6.3. Газотранспортные свойства мембран, интеркалированных катионами металлов	153
3.6.4. Первапорационное опреснение воды.....	156
3.7. Исследование транспортных свойств мембран на основе восстановленного оксида графена	161
3.7.1. Термическое «восстановление» оксида графена	161
3.7.2. Электрохимическое восстановление оксида графена	166
3.8. Исследование транспортных свойств мембран на основе оксида графена по парам низших спиртов	175
4. Заключение	179
Список цитируемой литературы.....	183

Введение

Процессы разделения газов и жидких смесей находят широкое применение в различных сферах человеческой деятельности. При этом особая роль отводится воде, как одному из основных загрязняющих компонентов газов и основному компоненту растворов или дисперсий. В качестве примеров процессов разделения с обогащением или обеднением смесей по воде можно привести такие важные технологические процессы как концентрирование, осушение газов (включая природный газ), увлажнение газов (в жилых зданиях и на производствах), обессоливание воды и дистилляция. В промышленности для решения данных задач применяют рефрижераторные, адсорбционные и абсорбционные (разделение газов) и ректификационные (очистка воды) методы. Существенным недостатком данных технологий является их высокая энергоёмкость, связанная с необходимостью испарения воды или регенерации сорбентов. Немаловажным оказываются и габариты тепло- и массообменных устройств. С 50-60-х годов прошлого века активно развивается и внедряется технология мембранного разделения. Её главными преимуществами, по сравнению с традиционными методами разделения, является низкая энергозатратность, простота эксплуатации и значительно меньшие габариты установок [1]. К настоящему моменту мембранные технологии широко используются в процессах очистки и опреснения воды (обратный осмос [2], дистилляция [3], первапорация [4]), газоразделения (осушение природного газа [5], выделение гелия [6]), водородной энергетике [7], в медицине (гемодиализ [8]). В подавляющем большинстве случаев, для осуществления мембранных процессов используются полимерные мембраны, серьёзными ограничениями которых является низкая термическая и химическая устойчивость, а также пластификация в процессе эксплуатации [9]. Кроме того, предельные производительности и селективности полимерных мембран оказываются обратно пропорциональны друг другу, что хорошо иллюстрируется на диаграммах Робсона [10]. Согласно общепринятой концепции, использование мембранных технологий для концентрирования растворов или осушения газов возможно при достижении селективности (по отношению к ионам или компонентам газовых смесей) не менее 200, что ограничивает предельную проницаемость полимерных мембран по воде значениями порядка $1 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot м⁻² \cdot Па⁻¹ \cdot с⁻¹. В связи с этим, исследование и разработка принципиально нового семейства мембранных материалов, обладающих превосходящими параметрами производительности и селективности, является **актуальным** направлением материаловедения.

Значительный импульс в этом направлении был получен в 2004 году после открытия *А. Геймом* и *К. Новоселовым* уникальных свойств графена [11]. Начиная с этого времени графен и его производные (оксид графена, восстановленный оксид графена) нашли широкое применение в различных сферах: от материалов электродов и сенсоров, до композитов и транзисторов [12]. В

технологии мембранного разделения бурный рост исследований начался после открытия колоссальной водопроницаемости мембран на основе оксида графена [13]. В 2020 году была впервые открыта секция, посвященная двумерным (и одномерным) мембранам на основной конференции в области неорганических мембранных материалов (ICIM-16). К настоящему моменту уже исследован обширный класс квази-двумерных соединений, включающих графен и его производные [14], [15], MXene (слоистые карбиды переходных металлов) [16], [17], слоистые дихалькогениды переходных металлов [18], [19], слоистые цеолиты [20], слоистые металлорганические и ковалентные органические каркасы [21], [22], слоистые двойные гидроксиды [23], [24]. Среди описанных двумерных соединений особое внимание привлекают мембраны на основе оксида графена. Во многом это связано с его «пионерской» ролью в качестве мембранного материала, относительной простотой синтеза и уникальной химической структурой [25], [26].

Транспортные характеристики мембран на основе оксида графена определяются дефектностью углеродного скелета (точечные дефекты), а также доступным для транспорта пространством (межплоскостным расстоянием). Последнее напрямую определяет проницаемость и эффективность мембран. Эта тенденция справедлива как для разделения паров [27] и газов [28], так и для жидкостей [29]. Отличительной особенностью мембран на основе оксида графена является их «набухание» (значительное изменение межплоскостного расстояния) в процессе поглощения и переноса молекул воды или других органических молекул [30], [31], [32]. При равновесии с парами воды межплоскостное расстояние в оксиде графена может изменяться в пределах от $\sim 7,5$ Å до $\sim 11,5$ Å при изменении относительной влажности от 0% до 100%. Такое увеличение межплоскостного расстояния не только повышает производительность мембраны по парам воды, но и увеличивает их селективность [27]. В свою очередь дальнейшее набухание (до более, чем > 14 Å) при контакте с жидкой водой [33] напротив уменьшает селективность мембраны [34] и может даже привести к её разрушению [35]. Для стабилизации межслоевого пространства используются различные подходы, связанные с химической «сшивкой» наноллистов [36], внедрением катионов металлов [29] и углеродных наночастиц [37], физическим ограничением объема мембраны внешним давлением [38] или фиксацией в эпоксидных смолах [39].

Помимо самого оксида графена интерес для процессов разделения вызывает и его восстановленная форма. Считается, что восстановленный оксид графена может проявлять свойства молекулярного сита [40], определяя высокую селективность транспорта малых молекул по отношению к молекулам большого размера. Этот эффект может быть использован как для «отсеивания» молекул газов [41], так и для ультрафильтрации ионов и макромолекул [42]. Степень окисленности/восстановленности оксида графена определяют по соотношению атомов углерода к атомам кислорода в слое. Условная граница между окисленной и восстановленной формами оксида гра-

фена проходит в области соотношений C/O \approx 2.5-3. Процесс восстановления оксида графена связан с элиминированием функциональных групп с поверхности нанолитов при физическом (температура [43], свет [44], микроволновое излучение [45]), химическом [46], [47] и электрохимическом [48] воздействиях. Используя различные подходы, а также условия протекания реакции восстановления оксида графена, можно направленно изменять количество функциональных групп на поверхности нанолитов, а также межплоскостное расстояние.

Несмотря на огромное количество статей, посвященных использованию оксида графена и его производных в качестве мембран для различных процессов разделения, их авторы не уделяют должного внимания всестороннему изучению микроструктуры и химического состава исследуемых пленок. А такой важный параметр, как ширина двумерной нанощели не характеризуется непосредственно в процессе разделения (несмотря на известную способность к «набуханию»), либо же вовсе опускается. В результате механизм массопереноса через мембраны оксида графена остается слабоизученным, что в свою очередь препятствует направленной синтезу мембран с заранее заданными свойствами. Таким образом, для определения взаимосвязи функциональных свойств мембран в процессах разделения требуется проведение всеобъемлющего исследования их микроструктуры непосредственно в условиях их использования. Особенно важной является информация о ширине двумерной щели. Для этого целесообразным является проведение *in situ* и *in operando* исследований межплоскостного расстояния с использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения пучка.

Таким образом, **целью** данного исследования является установление фундаментальных взаимосвязей микроструктуры и химического состава мембран на основе оксида графена с их транспортными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Отработка методов *top-down* синтеза суспензий оксида графена с заданной степенью окисленности нанослоев и латеральными размерами нанолитов.
2. Разработка методов формирования селективных слоев оксида графена на различных подложках и исследование их устойчивости.
3. Исследование межплоскостного расстояния в структуре оксида графена при различном парциальном давлении паров (*in situ*), в также непосредственно в процессах массопереноса (*in operando*). Исследование межплоскостного расстояния в структуре оксида графена при интеркаляции различных молекул и ионов. Установление взаимосвязи транспортных характеристик мембран с межслоевым расстоянием в оксиде графена.
4. Исследование сорбционной емкости полученных мембран по различным молекулам и катионам металлов.

5. Исследование стабильности функциональных групп на поверхности нанолayers оксида графена в процессе восстановления и их влияние на микроструктуру получаемых мембран.
6. Исследование транспортных характеристик мембран в процессах первапорационного и газового разделения. Определение реальных и идеальных селективностей и установление их взаимосвязи с межслоевым расстоянием в оксиде графена.
7. Модификация межслоевого пространства мембран для повышения их устойчивости и производительности в баромембранных процессах.

Основными **объектами исследования** в представленной работе являются ассиметричные мембраны на основе оксида графена и его восстановленных форм, нанесенные на полимерные подложки или анодный оксид алюминия, а также свободностоящие мембраны оксида графена.

Научная новизна работы:

1. Установлены корреляции между паропрооницаемостью и межплоскостным расстоянием в оксиде графена в зависимости от парциального давления паров воды и низших спиртов в ретентатном и пермеатном пространстве.
2. Установлены и систематизированы особенности микроструктуры и проницаемости мембран на основе оксида графена интеркалированного катионами металлов в зависимости от типа и концентрации катиона в контактирующей фазе.
3. Предложен способ увеличения селективности транспорта паров воды по отношению к постоянным газам в мембранах на основе оксида графена посредством интеркаляции катионов II группы.
4. Предложен способ увеличения устойчивости мембран на основе оксида графена к значительным перепадам давления, с помощью внедрения между слоями фуллеренолов и нанолент.
5. Продемонстрирована возможность эффективного увеличения селективности транспорта H^+/H_2O при электрохимическом восстановлении мембран оксида графена и их использования в качестве протон-проводящих мембран.
6. Установлены условия эффективного газофазного и первапорационного разделения водно-спиртовых смесей на мембранах оксида графена с помощью контроля межплоскостного расстояния в оксиде графена.

Практическая значимость работы

В работе предложена методика формирования мембран оксида графена содержащего минимальное количество структурных дефектов. Данная методика может быть легко масштабируема для получения мембран, обладающих молекулярно-ситовым механизмом диффузии для вы-

деления легких компонентов газовых смесей. С использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения исследована микроструктура оксида графена непосредственно в процессах газофазного и первапорационного разделения газовых и жидких смесей (*in operando*). Полученные корреляции транспортных характеристик мембран и межплоскостного расстояния в оксиде графена позволяют определить оптимальные условия для проведения технологических процессов осушения и опреснения морской воды, а также эффективного газофазного и первапорационного разделения водно-спиртовых смесей, что является энергоэффективной альтернативой азеотропному разделению водно-спиртовых смесей. Разработана эффективная модификация мембран на основе оксида графена при помощи фуллеренолов и нанолент. Полученный материал демонстрирует большую устойчивость к трансмембранным давлениям, что позволяет использовать данные материалы в баромембранных процессах осушения (эксплуатируемых при перепаде общего давления). Продемонстрирована возможность модификации межплоскостного расстояния в оксиде графена при помощи интеркаляции катионов I и II групп, что позволяет на порядок увеличить эффективность разделения в паре H_2O/N_2 без снижения производительности мембран.

Положения, выносимые на защиту:

1. Корреляции проницаемости оксида графена по парам воды и низших спиртов и межплоскостного расстояния в оксиде графена в зависимости от парциального давления данных компонентов в ретентатном и пермеатном пространстве. Показано, что межплоскостное расстояние в оксиде графена увеличивается с увеличением парциального давления паров в ретентате и пермеате. Увеличение межплоскостного расстояния приводит к увеличению проницаемости оксида графена по воде от < 1 до $> 100 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$. Проницаемость по парам спиртов составляет менее $1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$, обуславливая высокую селективность разделения в парах вода/спирт в процессе мембранной дистилляции.
2. Корреляции межплоскостного расстояния в оксиде графена с типом и концентрацией катиона в контактирующей водной фазе. Показано, что адсорбция катионов щелочных и щелочноземельных металлов в структуру оксида графена приводит к значительному увеличению межплоскостного расстояния от 1,45 до 2,67 нм. Показано, что внедрение катионов приводит к 3-х кратному падению проницаемости в процессе первапорационного опреснения воды.
3. Транспортные характеристики композиционных мембран оксида графена, модифицированных катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что интеркаляция катионов позволяет увеличить идеальную селективность разделения в паре H_2O/N_2 до 10^5 , не снижая проницаемость мембран по парам воды.

4. Способ фиксации межплоскостного пространства свободностоящей мембраны из оксида графена при помощи эпоксидных смол. Показано, что межплоскостное расстояние в ламинатах оксида графена не изменяется при изменении относительной влажности или при контакте с растворами солей вследствие сшивки слоев полиаминами. Это позволяет эффективно разделять катионы, обладающие существенно разными размерами, достигая селективности K^+/Mg^{2+} до 300.
5. Способ модификации межслоевого пространства мембран на основе оксида графена фуллеренолами и нанолентами, позволяющий значительно увеличить их устойчивость в процессе осушения газов при повышенных перепадах давления. Показано, что падение проницаемости такой мембраны не превышает 25% от изначальной, по сравнению с 3-ех кратным уменьшением проницаемости для не модифицированных мембран. Модификация межслоевого пространства фуллеренолами и нанолентами также позволяет на 50% увеличить производительность процесса опреснения морской воды.
6. Транспортные характеристики электрохимически восстановленного оксида графена. Установлено, что восстановление оксида графена при потенциале -1В в течение 1 часа приводит к 2-ух кратному увеличению соотношения С:О – от 1,84 до 3,8. В результате межплоскостное расстояние уменьшается от 0,87 до 0,35 нм, что приводит к увеличению идеальной селективности мембраны в паре H^+/H_2O до ~ 1400.

Личный вклад соискателя

Результаты диссертационной работы получены соискателем лично или при его непосредственном участии в период с 2020 по 2024 год. Соискатель принимал активное участие в разработке и планировании экспериментов, проектировании и создании установок для исследования газотранспортных характеристик мембран, обработке бóльшей части синхротронных и спектроскопических экспериментов, экспериментов по исследованию транспортных свойств селективных слоев. Непосредственно соискателем были проведены все эксперименты по синтезу коллоидных суспензий оксида графена, а также формированию значительной части мембран. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке публикаций, лично представлял результаты работ на международных и российских конференциях. Часть работ было выполнено в рамках подготовки курсовых и дипломных работ студентов ФНМ МГУ Лесных Александры Александровны и Гирфановой Алии Гусмановны, у которых соискатель являлся научным руководителем. Работа выполнена на базе кафедры наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФ (гранты № 23-13-00195, № 20-79-10205).

Апробация работы

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и зарубежных журналах, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены на 10 конференциях в виде устных и стендовых докладов среди которых: Advanced Carbon NanoStructures (Санкт-Петербург, 2021), «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2021, 2023), «Мембраны 2022» (Тульская область, 2022), «КоМУ» (Ижевск, 2022, 2023), «Maritime Silk Road Conference» (Шэньчжэнь, 2024), «ФКС-2024» (Санкт-Петербург, 2024), «НиА'2024» (Санкт-Петербург, 2024).

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 198 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 150 рисунками, содержит 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 190 источников. Работа состоит из введения, трех разделов (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и списка цитируемой литературы.

1. Литературный обзор

1.1. Терминологические особенности, связанные с описанием структуры оксида графена.

Оксид графена (ОГ) – это двумерный материал атомной толщины, представляющий собой лист графена, поверхность которого с обеих сторон покрыта различными кислород содержащими функциональными группами. С химической точки зрения оксид графена не является строго заданным стехиометрическим соединением. Как уже упоминалось во введении, существует условная граница, разделяющая между собой две формы: окисленную и восстановленную. Общепринятым считается употребление термина «оксид графена» для составов, в которых соотношение С/О находится в диапазоне от $\sim 1,8$ до $\sim 2,5$. Материалы с соотношением С/О превышающими 2,5-3 принято называть «восстановленный оксид графена». Строго говоря, в своем «истинном» виде оксид графена может существовать только в устойчивой коллоидной форме, либо в виде отдельного нанолита на твердой подложке. С этой точки зрения для описания исследуемых мембран, представляющих собой трехмерные структуры, образуемые в результате наложения множества нанолитов друг на друга, следует употреблять термин «оксид графита», активно используемый исследователями на протяжении прошлого века [49], [50], [51], [52]. Однако, такой подход также не является корректным. Оксид графита – это промежуточное соединение, образующееся в процессе окисления графита сильными окислителями в кислой среде [53], [54]. Данное соединение, как и графит, обладает дальним порядком вдоль направления оси *c* элементарной ячейки. В отличие от него, мембрана, «собранная» из отдельных нанолитов, лишена такого рода упорядочения. Поэтому как в данной работе, так и во многих литературных источниках для описания коллоидных растворов, а также сформированных из них мембран используется термин «оксид графена».

Учитывая историческое разнообразие в подходах к синтезу оксида графена (метод *Броди*, *Штауденмайера*, *Хоффмана* и *Хаммерса*), а также различные их модификации, в данной работе под термином «оксид графена» (ОГ) подразумевается материал, синтезируемый по классическому методу *Хаммерса*. Связано это с тем, что в подавляющем большинстве работ, а также в промышленном производстве оксида графена используется синтетический протокол метода *Хаммерса*. В отдельных случаях в качестве материала будет рассматриваться оксид графена, полученный с использованием других методик. В таких ситуациях для различия материалов будут использоваться дополнительные обозначения: ОГ-Б для ОГ по методу *Броди*, ОГ-Ш для ОГ по методу *Штауденмайера* и ОГ-Х для ОГ по методу *Хаммерса*.

Восстановленный оксид графена (воксид)). Как уже упоминалось ранее, в литературных данных описано огромное количество способов восстановления оксида графена, каждый из которых позволяет получать структуру со свойствами, свойственными данному методу. Для простоты повествования все они будут объединены под аббревиатурой вОГ. В тех ситуациях, где метод восстановления будет играть ключевую роль в повествовании, будет добавлен соответствующий префикс: термическое восстановление – твОГ, электрохимическое восстановление – эвОГ и т.п.

1.2. Методы синтеза коллоидных суспензий оксида графена

Стандартным методом получения оксида графена является расщепление графита на отдельные нанолиты под воздействием сильных окислителей в кислой среде. Первым, предложившим данный способ получения оксида графена, был *Броди* [55]. Суть метода состоит в окислении графита хлоратом калия (KClO_3) в среде дымящей азотной кислоты (HNO_3). В таких условиях скорость протекания процесса окисления весьма невелика, а получаемый конечный продукт (ОГ-Б) обладает невысокой степенью окисленности ($\text{C/O} \sim 3,3$) [56]. Полученную после цикла окисления смесь промывают последовательно раствором соляной кислоты и водой до нейтрального pH. Затем полученный ОГ-Б высушивают методом сублимационной сушки. В результате для достижения высокой степени функционализации поверхности нанолитов требуется проведение нескольких этапов (3-4 раза) процесса окисления-промывания-сушки. Конечное соотношение C/O после 3 циклов окисления составляет $\sim 2,5$, что все ещё значительно больше, чем $\sim 1,8-2,2$, характерные для оксида графена, полученного по методу *Хаммерса* [26]. Такой способ синтеза является весьма неудобным как с точки зрения большого количества повторяющихся операций, так и с точки зрения безопасности: дымящая азотная кислота в смеси с хлоратом калия обладает повышенной взрывоопасностью. Поэтому в последующие годы велись активные разработки более эффективных и безопасных методов получения оксида графена.

В 1898 году *Штауденмайер* опубликовал работу [57], в которой он усовершенствовал методику Броди: часть азотной кислоты была заменена на серную, а также предложено использовать на последних стадиях окисления перманганат калия. Замена части азотной кислоты на серную позволило значительно снизить взрывоопасность окисляющей смеси, а добавление небольшого количества перманганата калия кратно увеличило скорость окисления графита. Тем не менее проблема образования окиси хлора (ClO_2), взрывающейся в смеси серной и азотной кислот при нагревании выше $40\text{ }^\circ\text{C}$, не была решена полностью, что требовало дальнейшего усовершенствования методики синтеза.

В современном варианте промышленного синтеза используется окисление графита в смеси перманганата калия (KMnO_4) и серной кислоты (H_2SO_4). По оригинальной методике *Хаммерса* и *Оффемана* [58], опубликованной в 1958 году, смесь порошка графита и твердого нитрата натрия (NaNO_3) растворялись в безводной серной кислоте с последующим охлаждением до 0°C . Затем в реакционную смесь при постоянном перемешивании медленно добавлялся перманганат калия таким образом, чтобы температура не превышала 20°C . После добавления последней порции перманганата смесь нагревалась до 35°C и выдерживалась в течение 30 минут. По окончании процесса образовавшуюся пасту разбавляли незначительным объемом воды так, что температура смеси поднималась до 98°C . Суспензия коричневого цвета выдерживалась при этой температуре 15 минут, затем разбавлялась большим объемом воды и 3% раствором перекиси водорода (H_2O_2) для восстановления остаточных соединений марганца. Затем продукт промывался водой, центрифугировался и сушился при 40°C под вакуумом.

Десятью годами позже в 1969 году *Боем* и *Шольц* в своей работе [52], посвященной исследованию структуры оксида графена, обсуждали преимущества и недостатки каждого из трех описанных выше методов синтеза ОГ. Так впервые была проведена сравнительная характеристика микроструктуры пленок, образующихся при высушивании соответствующих оксидов графена: ОГ-Б, ОГ-Ш, ОГ-Х. Химический состав исследованных образцов демонстрировал большую вариативность, однако в среднем тенденция в степени окисленности структуры была следующей: отношение С/О уменьшалось в ряду ОГ-Б > ОГ-Х > ОГ-Ш. Исследование межплоскостного расстояния в высушенных пленках также показало значительные различия. Среднее межплоскостное расстояние для ОГ-Б составило $< 6 \text{ \AA}$. Минимальное расстояние в ОГ-Ш составляло $\sim 6,32 \text{ \AA}$, а в ОГ-Х $\sim 6,7 \text{ \AA}$. Авторы сделали предположение о том, что для ОГ-Б характерна более плоская, однородная структура, в то время как для ОГ-Ш и ОГ-Х – неоднородная и разрозненная.

В настоящее время наряду с традиционным методом *Хаммерса* используются и его модификации [59]. Модифицированная методика по *Туру* предлагает полностью исключить нитрат натрия, а также заменить часть серной кислоты ($\sim 10\%$) на фосфорную. Добавление фосфорной кислоты препятствует значительному разложению углеродного скелета в процессе окисления графита. Это, в свою очередь, способствует образованию оксида графена, содержащему значительно меньшее количество углеродных дефектов, по сравнению с классическим ОГ-Х. Изменение условий синтеза (температуры, концентрации кислоты, соотношения графит:перманганат калия) позволяет направленно задавать микроструктуру получаемых нанолитов (дефектность структуры [60], степень функционализации [26], [61], [62]), что в конечном счете влияет на свойства формируемых материалов и, в частности, транспортных свойств мембран.

1.3. Механизм формирования оксида графена

Для более детального изучения структуры оксида графена авторы ряда работ исследовали продукты реакции, образующиеся в процессе окисления графита в кислой среде [63], [64]. В работе [63] исследовался процесс формирования ОГ-Ш, путём последовательного отбора проб из реакционной смеси. Используя широкий перечень методов анализа (РФА, РФЭС, ИК, ^{13}C ЯМР), авторы хотели узнать химический состав поверхности наноллистов на каждом из этапов окисления, а также отследить динамику изменения микроструктуры в процессе синтеза. Было показано, что графит практически полностью переходит в оксид графита за 96 часов: дифракционный пик (002), соответствующий графиту ($2\theta = 26,6^\circ$), полностью пропадает. Занимательно, что соотношение функциональных групп, образующихся на первых этапах окисления графита, сохраняется на протяжении всего времени окисления, при этом изменяется лишь степень окисленности (соотношение C/O) поверхности наноллистов. Другими словами, функциональных групп, присутствующих при одной степени окисленности и отсутствующих при другой, авторами не наблюдалось. Как будет показано далее, отсутствие качественного различия в природе функциональных групп было вызвано перестройкой химической структуры под воздействием молекул воды, используемой при промывании промежуточных соединений перед анализом. В результате «истинный» химический состав промежуточных соединений оказался скрытым от исследователей.

Детальный процесс формирования ОГ-Х был исследован в работах [54], [64]. Процесс окисления графита был условно разделен на 4 этапа (рисунок 1).

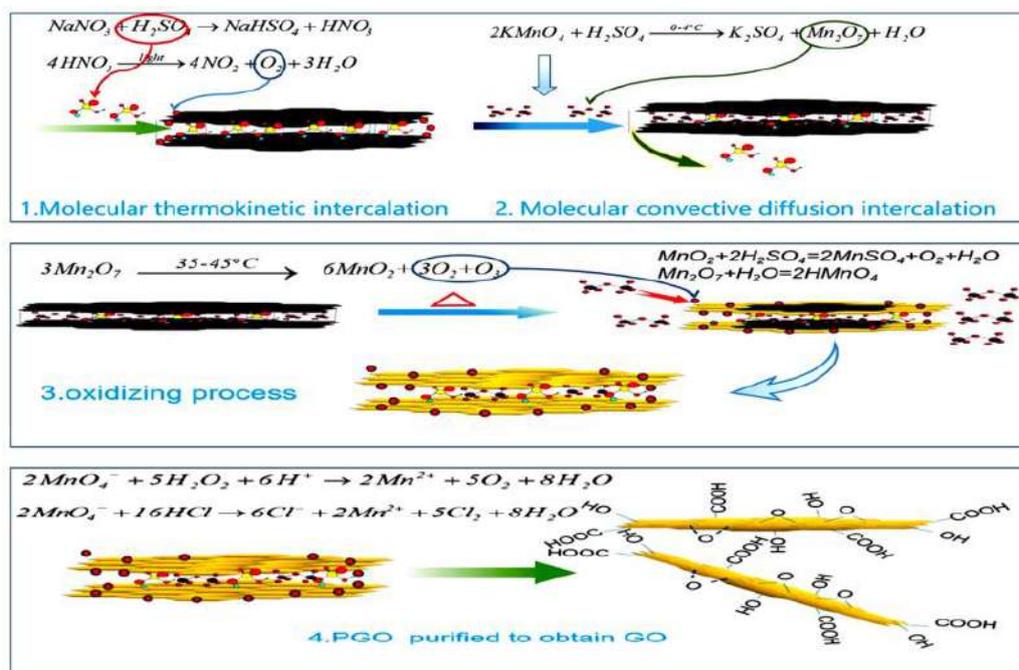


Рисунок 1. Механизм формирования оксида графена прямым окислением озоном и кислородом [54].

На первом этапе графит помещают в смесь концентрированной серной кислоты. Известно, что ИСГ с серной кислотой при обычных не устойчивы, и для их образования требуется химическое или электрохимическое окисление [65]. Для того, чтобы сместить равновесие в сторону образования ИСГ в смесь добавляют небольшое количество нитрата натрия, в результате чего происходят следующие реакции:

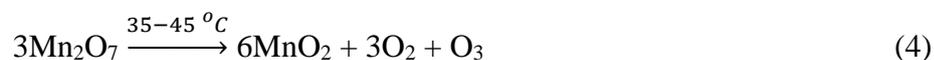


Кислород, выделяющийся в результате разложения азотной кислоты, окисляет край графитового листа, в результате чего углеродные плоскости раздвигаются друг относительно друга, облегчая интеркаляцию серной кислоты между слоями.

На втором этапе синтеза при температурах $\sim 0-4^\circ\text{C}$ в систему постепенно добавляют перманганат калия. В данных условиях происходит образование оксида марганца (VII), который постепенно проникает внутрь ИСГ, образуя систему $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ИСГ}$:



На третьем этапе происходит нагрев системы до температуры $\sim 35-45^\circ\text{C}$, в результате чего происходит разложение оксида марганца (VII) с образованием оксида марганца (IV), кислорода и озона. В свою очередь образующийся оксид марганца (IV), вступая в реакцию с серной кислотой, дополнительно генерирует свободный кислород.



Авторы [54] предполагают, что окисление графита выделяющимся кислородом начинается со структурных или краевых дефектов графитового листа. Затем процесс окисления проникает всё глубже между графитовыми слоями, в результате образуется градиент фронта окисления от края листа к его центру.

На заключительном этапе полученный оксид графита промывают водой и перекисью водорода для очистки и восстановления оставшихся производных марганца до Mn^{2+} :



В результате взаимодействия молекул воды и кислорода, выделяющегося при разложении перекиси водорода, с оксидом графита происходит дополнительная функционализация поверхности [64] и расщепление структуры на отдельные листы оксида графена.

Представленный авторами [54] механизм окисления графита кислородом выглядит крайне сомнительно. В классическом представлении окисление происходит за счёт взаимодействия ве-

ществ с ионами $[\text{MnO}_4]^-$, образующимися в результате диссоциации перманганата калия. Типичным примером описанного механизма окисления является реакция *Вагнера*, а также ряд других реакций окисления органических соединений [66], [67]. Кроме того, исследование всех промежуточных стадий окисления графита проводилось лишь с использованием метода поглощения света в УФ-видимом диапазоне, что, мягко говоря, недостаточно для характеристики структуры образующихся соединений. В работе [64] авторы использовали метод РФЭС для анализа продуктов, образующихся на каждой стадии окисления графита. Данный метод хорошо применим для количественного определения окисленных и не окисленных атомов углерода, однако различить вклад гидроксильных и эпоксидных групп в интенсивность пика, соответствующего sp^3 – гибридизации углерода практически невозможно.

Кроме сугубо экспериментального подхода, описанного выше, значительную популярность набирают расчетные работы. Так *Ч. Ли* с коллегами в работе [68], используя метод граничных орбиталей и теорию функционала плотности, предложили новый механизм окисления графита перманганатом калия. В качестве окисляющей частицы был предложен $[\text{MnO}_3]^+$, а образование функциональных групп происходит в результате электрофильной атаки частицы на сопряженную ароматическую систему (рисунок 2).

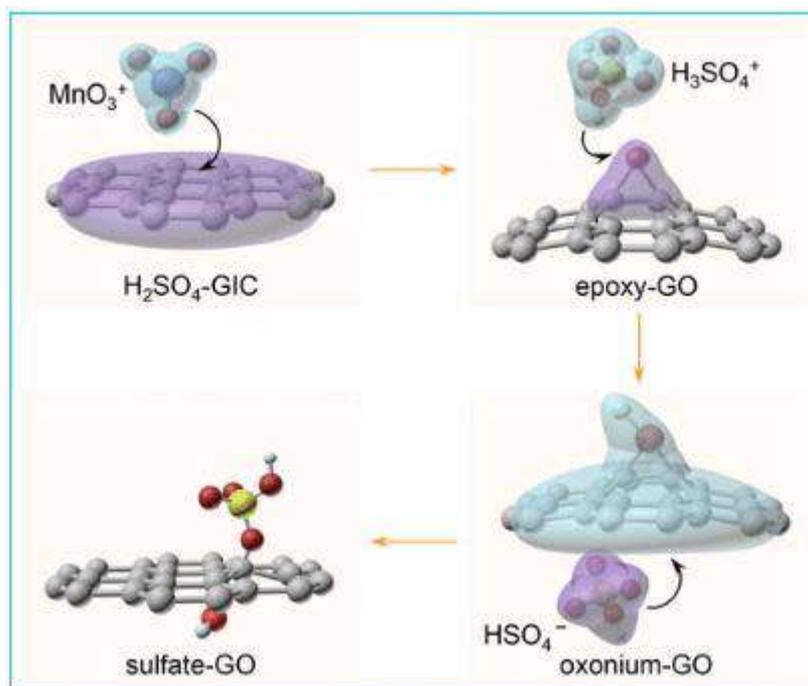


Рисунок 2. Механизм формирования ОГ-Х в результате электрофильного присоединения [68].

На первом этапе происходит электрофильная атака частицы $[\text{MnO}_3]^+$ в результате чего происходит присоединение кислорода с образованием эпоксидной группы. Затем в кислой среде эпоксидная группа протонируется, образуя ион оксония $[\text{C}_2\text{OH}]^+$. Обладая пониженной электрон-

ной плотностью, ион оксиния подвергается нуклеофильной атаке частиц HSO_4^- . В результате образуется гидроксильная группа и моносульфат. Окисление графита по предложенному механизму является саморегулирующимся процессом (рисунок 3).

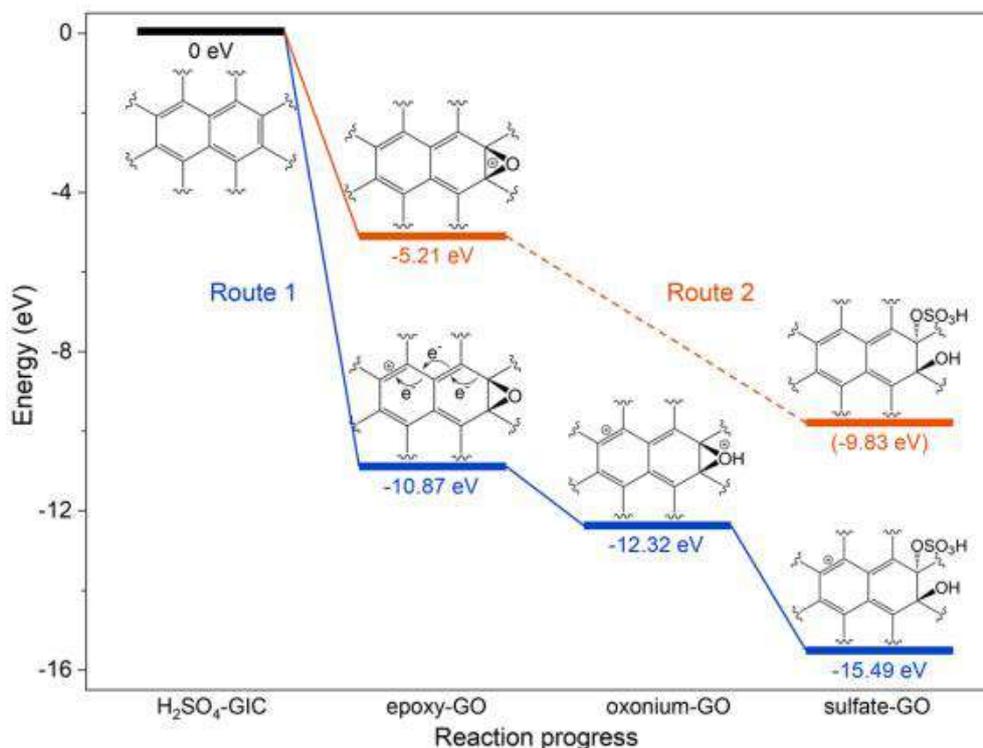


Рисунок 3. Свободная энергия Гиббса для двух моделируемых путей окисления, полученных методом функционала плотности [68].

В результате электрофильного присоединения эпоксидной группы часть положительного заряда может быть перераспределена по сопряженной π системе (рисунок 3, путь 1). В результате окисленные участки структуры будут постепенно продвигаться к неокисленным участкам до тех пор, пока суммарный положительный заряд переносимый неокисленными участками не достигнет окислительно-восстановительного потенциала HSO_4^- ($E^\circ = 2,01 \text{ V} - \text{HSO}_4^-/\text{HSO}_4^+$). Затем перенос заряда по сопряженной π системе оказывается энергетически невыгодным процессом и окисление графита начинает происходить по другому сценарию (рисунок 3, путь 2).

Альтернативный взгляд на процесс окисления графита представлен в работах *А. Димиева и Дж. Тура*, посвященных исследованию механизма формирования функциональных групп и их последующей трансформации в процессе взаимодействия оксида графита с водой [53], [61], [62], [69]. По аналогии с работой [54] выделяется несколько стадий процесса окисления и расщепления графита. При этом стадия предокисления графита нитратом натрия опускается. Как было показано в работе [53], а также в работах других независимых групп [59], [70] роль нитрата натрия при синтезе ОГ значительно преувеличена.

Первая стадия формирования H_2SO_4 -ИСГ начинается практически сразу после опускания графита в смесь серной кислоты с перманганатом калия. Образование интеркаляционного соединения подтверждается образованием характерной темно-синей окраски чешуек графита (рисунок 4 а, б).

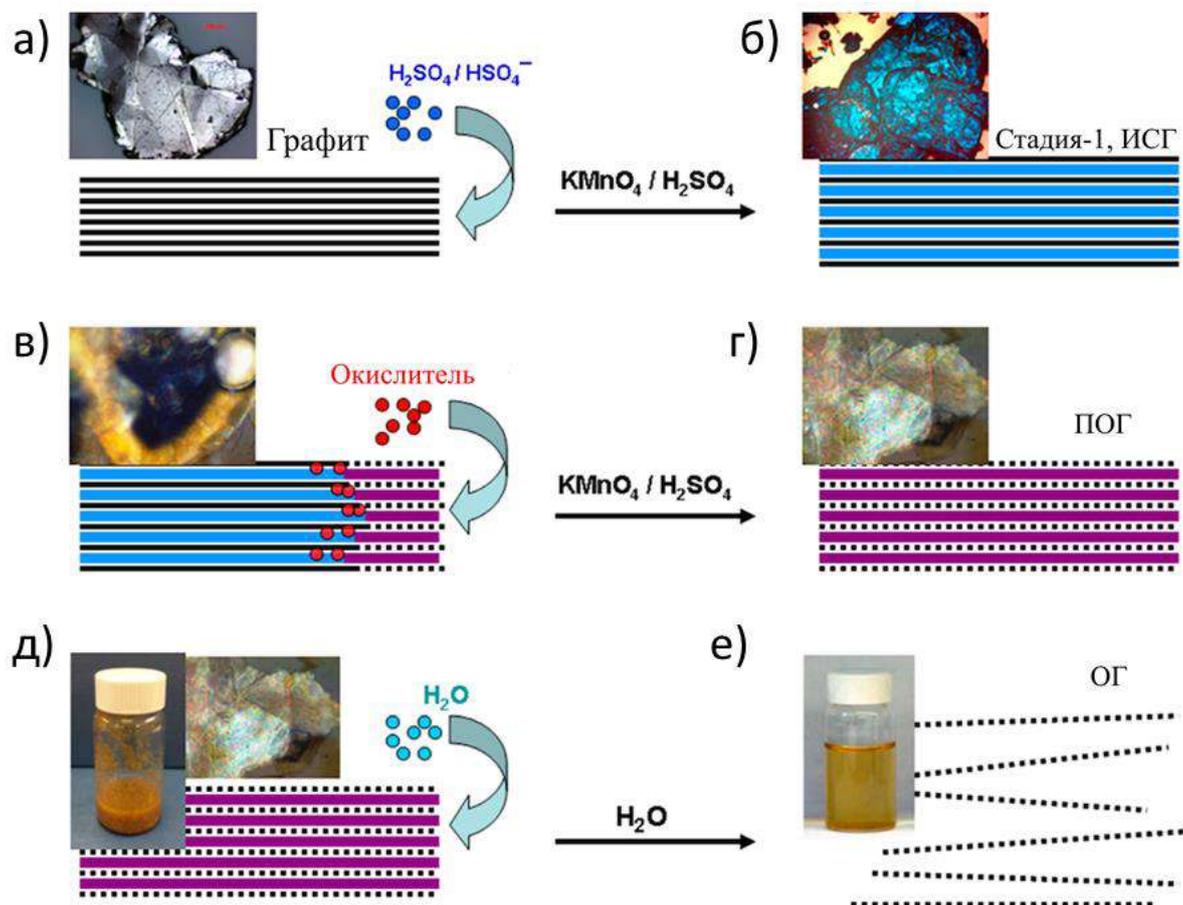


Рисунок 4. Схематическое представление основных стадий процесса формирования водной суспензии ОГ [53].

На второй стадии молекулы воды диффундируют в глубь между слоями графита и атакуют по нуклеофильному механизму положительно заряженные атомы углерода, образуя третичные спирты (рисунок 5 (1,2)). Частично положительный заряд на атоме углерода обусловлен оттягиванием электронной плотности от графенового слоя частицами $[MnO_3]^+$, которые восстанавливаются до Mn^{4+} (рисунок 4 в, г). При этом сами частицы $[MnO_3]^+$ не проникают в структуру графита, как это предполагалось в работе [68], а остаются снаружи в кислоте. Оттягивание электронной плотности возможно благодаря делокализованному состоянию валентных электронов в структуре графеновых листов. Затем полученный третичный спирт может снова быть атакован молекулами воды с образованием вицинальных диолов (рисунок 5 (3-

5)). В качестве продукта предложенного механизма реакции может выступать только третичный спирт. Образование эпоксидных групп, присутствующих в структуре оксида графена, по всей видимости, происходит в результате внутримолекулярной дегидратации под действием серной кислоты [71].

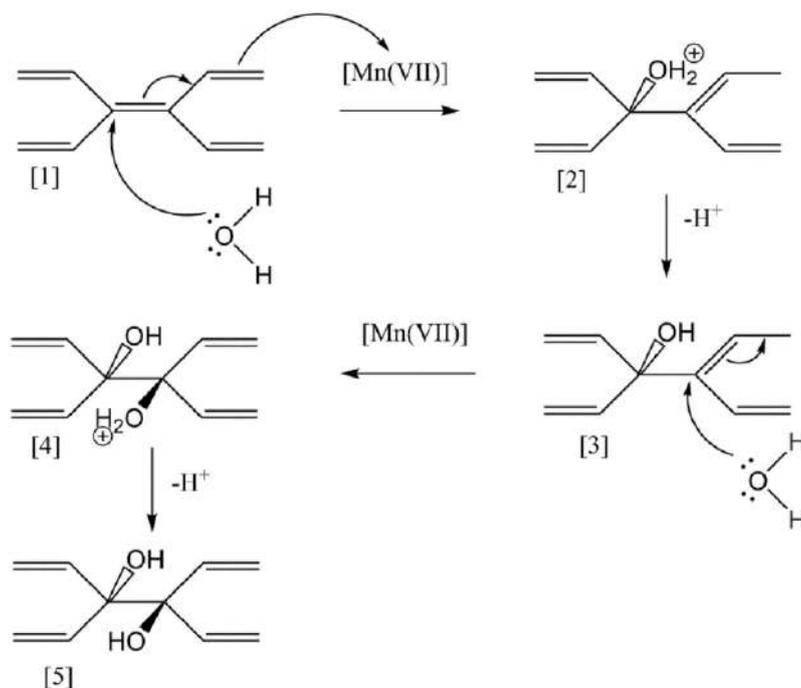


Рисунок 5. Механизм формирования оксида графена в результате нуклеофильного присоединения [61].

На начальных этапах окисления образуется тонкая полоска светло-желтого цвета по периметру графитовой частички (рисунок 4 в, рисунок 6 (1)). На процесс окисления графита оказывают влияние два различных процесса: диффузия молекул воды между слоями графита к центру частички и миграция подвижных С-О связей вдоль плоскости листа. Вклад последнего фактора возрастает по мере увеличения толщины окисленного кольца. В результате на поздних этапах окисления диффузия молекул воды к центральным частям практически не осуществляется, а весь массоперенос функциональных групп в центр частицы осуществляется за счет миграции (рисунок 4 д), рисунок 6 (2, 3)). В результате образуется трехмерная структура первичного оксида графита (ПОГ).

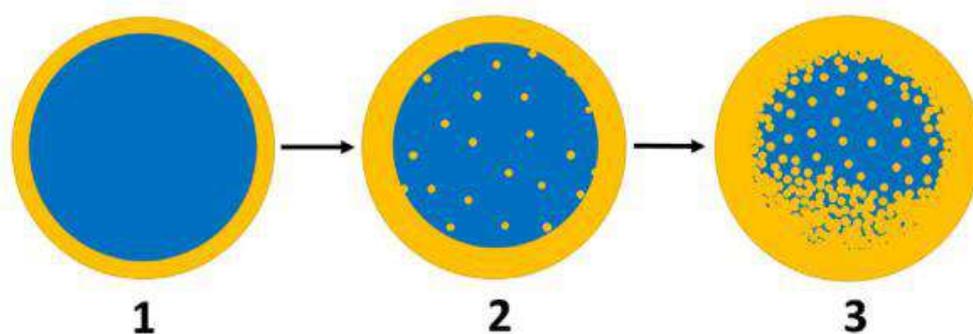


Рисунок 6. Схематическое представление процесса окисления графита: диффузия молекул воды (1), расширение фронта окисления в результате диффузии молекул воды, начало процесса миграции функциональных групп (2), множественная миграция функциональных групп к центру частицы (3) [61].

На третьей стадии при контакте ПОГ с водой происходит его расслоение на отдельные листы оксида графена с образованием водной суспензии (рисунок 4 е). При этом происходит дальнейшая трансформация и перестройка химической структуры в процессе взаимодействия функциональных групп с молекулами воды [62].

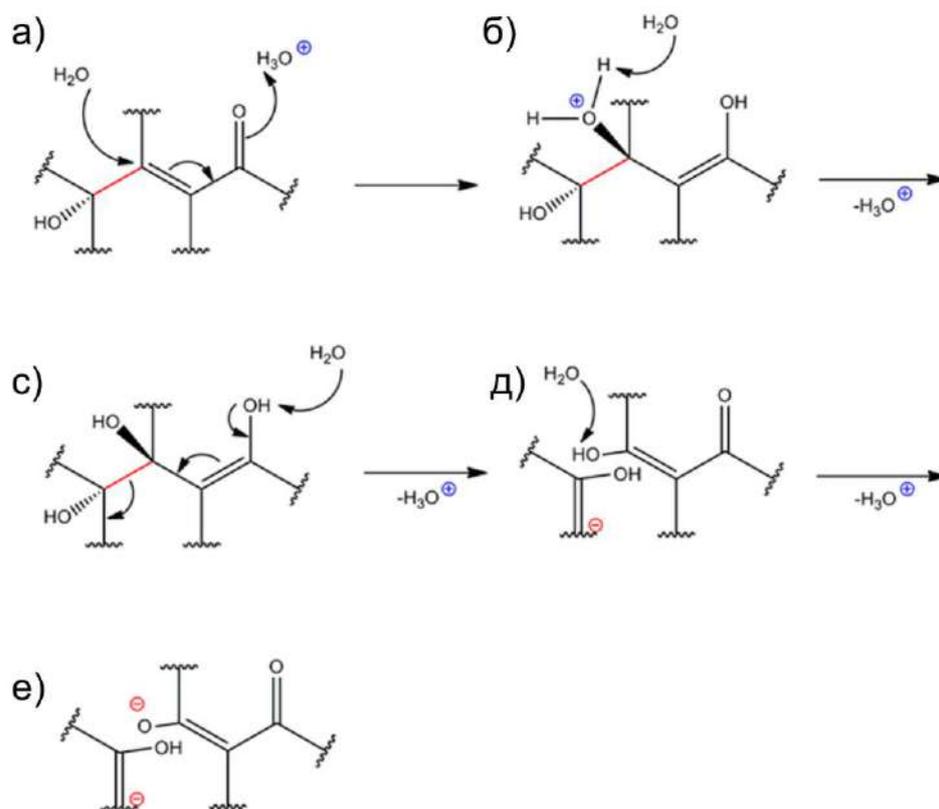


Рисунок 7. Перестройка химической структуры оксида графена в процессе образования водной суспензии [62].

На рисунке 7 представлен возможный механизм взаимодействия фрагмента структуры оксида графена (а) с водой. Молекула воды взаимодействует с атомом углерода, соседним с sp^3 -гибридизованным атомом углерода, образуя промежуточный катион (б), который в водной среде перегруппировывается в новую структуру (в). В результате такого преобразования образуется один ион гидроксония. Дальнейший разрыв связи С-С (отмечена красным) приводит к образованию виниленовой кислоты (д). Такое превращение сопровождается увеличением отрицательного заряда на поверхности оксида графена, и образованием дополнительного иона гидроксония. Из-за образования двойного электрического слоя структура будет склонна к накоплению отрицательного заряда и ионизации виниленовой кислоты (е). В результате такой постоянной трансформации оксида графена под действием молекул воды авторами была предложена новая структурная модель, получившая название *динамическая структурная модель* оксида графена, которая будет подробно рассмотрена в соответствующем разделе.

Суммируя вышесказанное в данной главе, можно заключить, что механизм окисления графита представляет собой сложный процесс последовательных трансформаций и перестроек локальной химической структуры. Среди описанных работ наиболее подробно и всесторонне охарактеризован механизм окисления, предложенный *А. Димиевым* и *Дж. Туром*. В качестве основных функциональных групп, образующихся в процессе окисления и расщепления оксида графита, выступают гидроксильные и эпоксидные группы. В качестве второстепенных групп выступают карбонильные и карбоксильные фрагменты, располагающиеся преимущественно на границах точечных дефектов базальной плоскости.

1.4. Структурная модель оксида графена

С момента открытия оксида графена было предложено несколько различных структурных моделей, которые дополняли или взаимно исключали друг друга (рисунок 8) [72]. В данном разделе проводится ретроспективное рассмотрение всех основных структурных моделей в порядке их публикаций.

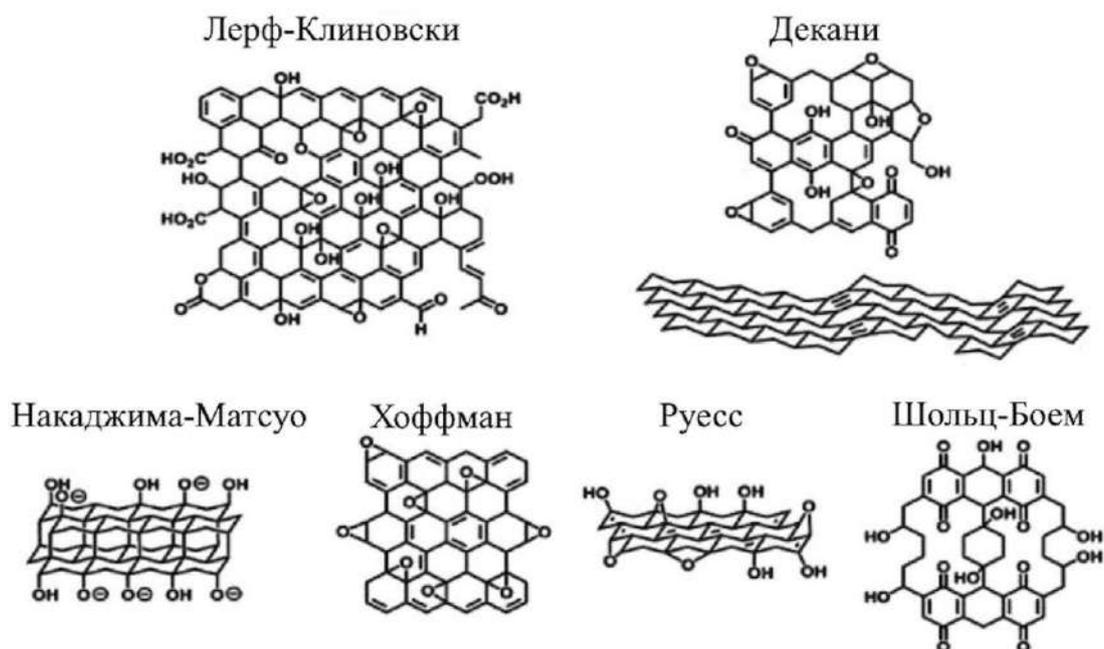


Рисунок 8. Основные структурные модели оксида графена по *Лерфу-Клиновски*, *Декани*, *Накаджиме-Матсуо*, *Хоффману*, *Руессу* и *Шольцу-Боему* [72].

Одной из первых структурных моделей оксида графена, или как тогда называли графитовой кислоты, была предложена *Тилем* в работе [49]. Он исследовал изменение массы ОГ-Ш в процессе его сгорания в потоке кислорода и восстановления хлоридом железа (II) в соляной кислоте. В результате экспериментов элементный состав графитовой кислоты был определен как C:O:H – 2:1:1 (58,2:39,4:2,4 мас. %), а брутто состав – C₆O₃H₃. Структуру графитовой кислоты *Тиль* представлял следующим образом: две графитовые плоскости, соединенные внутри между собой ковалентными C-C связями. А атомы углерода, не участвующие в образовании C-C связей, присоединяют с внешней стороны гидроксильные группы, образуя структуру на подобие «сэндвича» (рисунок 9).

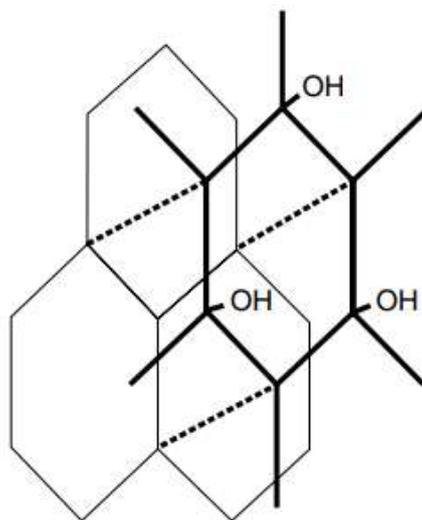


Рисунок 9. Структура графитовой кислоты согласно модели *Тили* [73].

Спустя четыре года в 1934 г. *Хоффман* с коллегами провели рентгеноструктурный анализ монокристаллов графитовой кислоты [30]. Для своих экспериментов авторы использовали образцы ОГ-III с различным соотношением С:О – от 2,9 до 3,5. Столь сильная разница в составах опровергала тезис *Тилля* о постоянном составе графитовой кислоты. Учитывая, что в среднем соотношение С:О для анализируемых образцов составляло ~ 3 , некоторые двойные связи в структуре графенового слоя оставались неокисленными. Для расчета интенсивностей дифракционных рефлексов были рассмотрены четыре структуры с различным расположением атомов кислорода в ней (рисунок 10, врезка а-г). Лучшее всего экспериментальные данные описывал вариант структуры а), в котором атомы кислорода находились в форме эпоксидных групп, статистически расположенных с обеих сторон плоского листа графита. Атомы углерода, не связанные с кислородом, образовывали между собой двойные связи (рисунок 10). Отсутствие гидроксильных групп авторы обуславливали уменьшением содержания водорода в процессе восстановления хлоридом железа (II) в водном растворе, а также результатами рентгенодифракционного эксперимента (иронично, что спустя три года в работе [50] *Хоффман* и *Кениг*, рассуждая о катионообменных свойствах графитовой кислоты, описанных в работе *Тилля*, приходят к выводу, что наличие только эпоксидных групп будет недостаточным для объяснения наблюдаемых кислотных свойств. В свою очередь наличие гидроксильных групп могло бы устранить эту проблему. Более того они делают предположение о том, что гидроксильные группы могут образовываться в результате гидролиза эпоксидных групп). Также авторы наблюдали значительное изменение расстояния между слоями (от 6 до 11 Å) в процессе поглощения молекул воды, что полностью опровергало наличие ковалентной С-С связи между двумя отдельными листами графитовой кислоты.

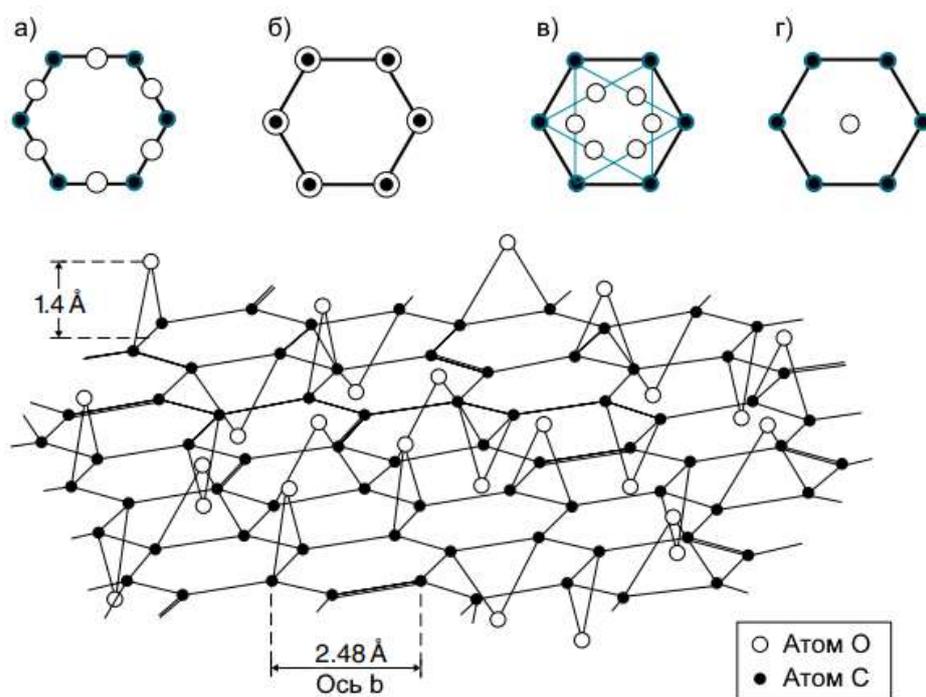


Рисунок 10. Структура оксида графита согласно модели *Хоффмана* [73].

В 1947 г. *Руесс* исследовал химические свойства графитовой кислоты, полученной из графита различного размера и природы [51]. Было обнаружено, что в процессе окисления графита на степень функционализации поверхности (соотношение С:О) значительно влияет средний размер исходных частичек графита. В результате окисления были получены ОГ-Ш с различным соотношением С:О – от 2,4 до 4,8. В своей работе *Руесс* подвергает сомнению структурную модель *Хоффмана* поскольку реакционная способность полученного оксида графита была значительно меньше, чем аналогичная у органических эпоксидов. В частности, не наблюдалось протекание типичной реакции раскрытия эпоксидного цикла при взаимодействии с HCl, HBr и аммиаком. Также он подверг сомнению образование гидроксильных групп, отличных от изначальных, в процессе гидролиза эпоксидных групп. На основании проведенных химических реакций и результатах рентгеноструктурного анализа *Руесс* предложил альтернативный вариант структуры оксида графита (рисунок 11). Графитовая плоскость теперь была представлена в виде гофрированной структуры, характерной для sp^3 -гибридных атомов углерода. Такой вариант структуры больше не предполагал наличие эпоксидных групп в виду значительных структурных напряжений, и вместо них используются 1,3-эфирные группы. Также, согласно результатам алкилирования вне зависимости от соотношения С:О в оксиде графита присутствует одна гидроксильная группа на каждые шесть атомов углерода.

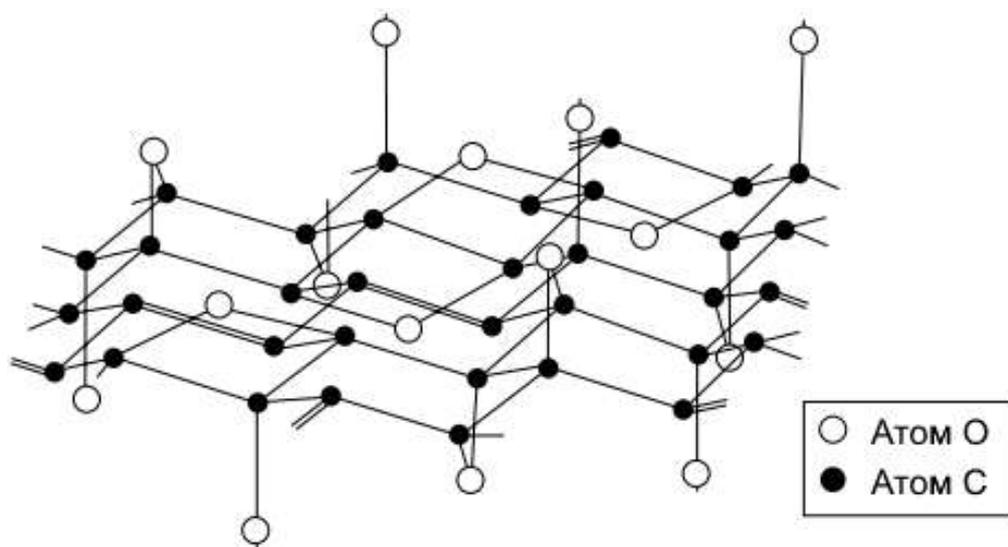


Рисунок 11. Структура оксида графита согласно модели *Руесса* [73].

Следующий вариант структуры был предложен в 1969 г. *Шольцом* и *Боемом*. В своей работе [52] они анализировали химические свойства оксидов графита, полученных с использованием трех методов: ОГ-Б, ОГ-Х, ОГ-Ш. Основываясь на результатах ИК-спектроскопии и электронной дифракции авторы пересмотрели концептуальную модель структуры, предложенной *Руессом*. В этой модели ароматические ряды чередуются с циклогексановыми рядами в конформа-

ции кресла. Такой подход позволяет сохранить плоскую геометрию бензольных колец, чередующуюся с sp^3 -гибридными атомами углерода. Алифатические атомы углерода связаны с гидроксильной группой по аналогии с моделью *Руессы*, причем атом водорода связан с соседним атомом углерода. В данной структуре часть С-С связей разорвана и на их месте располагаются две карбонильные группы в пара положении друг к другу, образуя хиноидную структуру (рисунок 12).

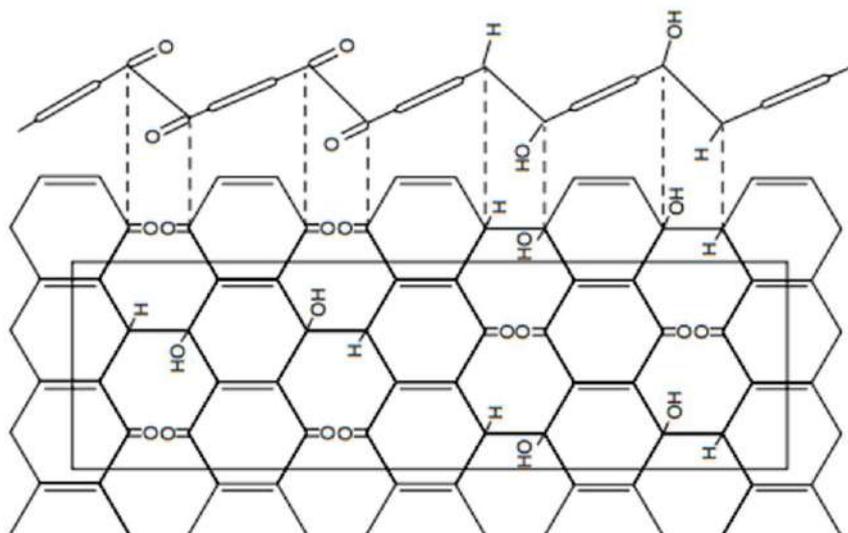


Рисунок 12. Структура оксида графита согласно модели *Шольца-Боема* [73].

В 1994 г. *Накаждима* и *Матсуо* предложили ещё один вариант структуры [74], схожий с самой первой структурной моделью, опубликованной Тилем. Основываясь на данных рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, они исследовали структуру ОГ-Ш и ОГ-Б, а также их фторированные производные. Они предложили схожую «сэндвичевую» структуру состава $C_8(OH)_4$, основываясь на схожести дифракционных картин оксида графена с фторуглеродными соединениями состава $(C_2F)_n$ (рисунок 13). Данная модель, как и модель Тили не могла объяснить многих химических свойств, описанных в литературных источниках (в частности, высокую катионную сорбцию). Поэтому данные структурные модели не получили особого внимания от научного сообщества.

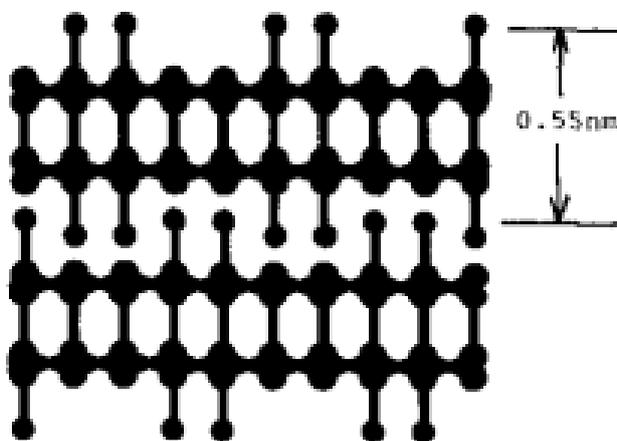


Рисунок 13. Структура оксида графита согласно модели *Накаджима* и *Матсуо* [74].

Значительный прорыв в понимании структуры оксида графена был получен после проведения ^{13}C ЯМР в твердом теле сначала группой *Мармокса* [75], а потом группой *А. Лерфа* [76]. Предложенная авторами модель структуры на сегодняшний день является доминирующей среди всех известных структурных моделей (рисунок 14). Её позиции особенно упрочнились после проведения ЯМР исследований на современном оборудовании различными научными группами [46], [59], [63], [70]: были обнаружены пики, идентичные опубликованным в работах *А. Лерфа* и *Мармокса*.

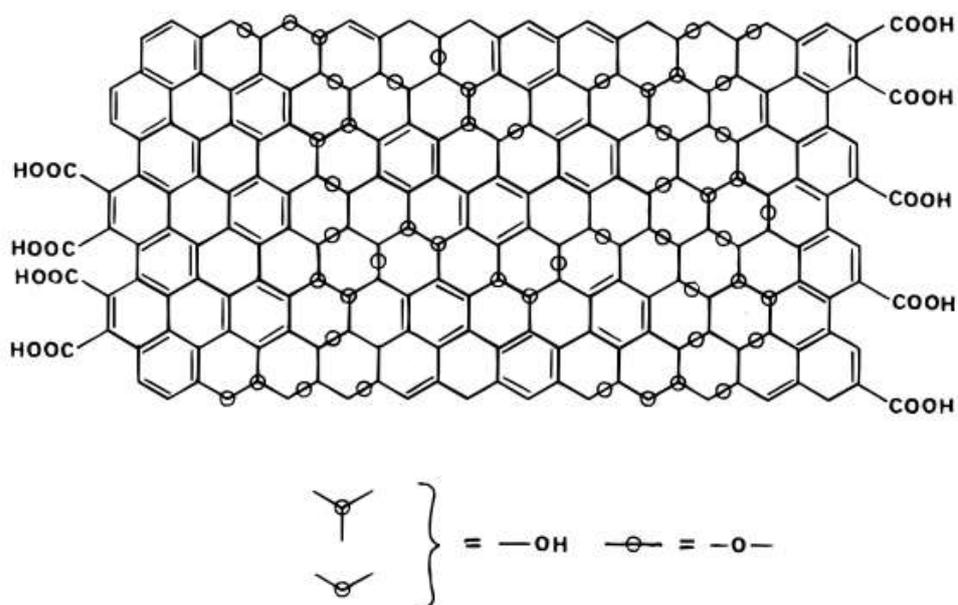


Рисунок 14. Структура оксида графита согласно модели *Лерфа-Клиновски* [76].

В спектрах образцов чистого ОГ, и полученных после взаимодействия с различными реагентами, наблюдались устойчивые пики от всего лишь трех атомов углерода: 60, 70, 134 ппм (рисунок 15 (а)). Сигнал при 134 ппм был отнесен к sp^2 атомам углерода в базальной плоскости. Сигнал при 70 ппм относится к sp^3 атомам третичных спиртов, а сигнал при 60 ппм – к 1,2-эфирным (эпоксидным) группам. Следует отметить, что сигнал при 60 ппм может быть также отнесен и к 1,3-эфирным группам, наличие которых предполагает структурная модель *Руессы* (рисунок 11). Для подтверждения существования эпоксидных групп в структуре *А. Лерф* с коллегами сняли ^{13}C ЯМР с образца, обработанного йодидом калия в течение 7 дней. В спектрах наблюдалось значительное уменьшение интенсивностей пиков при 60 и 70 ппм (рисунок 15 (б)). При этом полуширина пика при 134 ппм значительно увеличилась по сравнению с исходным состоянием, что по мнению авторов свидетельствует о значительной структурной перестройке. Одновременно с этим был зафиксирован и пик при 110 ппм, предположительно связанный с образованием фенола и/или ароматических диолов. *А. Лерф* с коллегами предположили, что уменьшение интенсивности пика на 60 ппм связано с процессом дезоксигенирования под воздействием Γ , а

уменьшение пика на 70 ппм – с трансформацией С-ОН группы в фенол/ароматический диол. Выдерживание оксида графена в вакууме при температуре 100°C приводит к полному исчезновению пиков при 60 и 70 ппм, а основной пик при 134 ппм смещается к 122 ппм. Пики, наблюдаемы при 110-120 ппм и 160 ппм, были отнесены к фенольным группам, что также указывает на процесс дезоксигенирования (рисунок 15 (в)). Исходя из полученных данных, авторы пришли к выводу, что в структуре оксида графена присутствуют именно 1,2-эфирные группы, поскольку 1,3-эфиры не вступают в реакцию с KI.

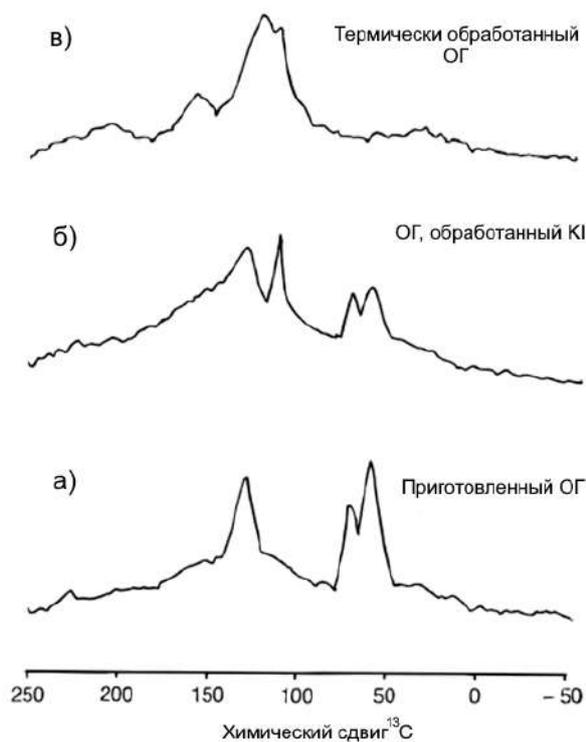


Рисунок 15. ^{13}C спектры ядерного магнитного резонанса с развязкой от протонов ^1H для (а) ОГ, (б) хОГ при помощи KI, (в) трОГ при 100°C в вакууме [76].

В результате структура оксида графена согласно модели *Лерфа-Клиновски* не обладает дальним порядком и представляет собой хаотичный набор доменов, состоящих из двух типов областей: участки чистого графена с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, не подвергшиеся окислению, и области с окисленными sp^3 -гибридными атомами углерода. Графеновые участки обладают практически плоской структурой, в то время как окисленные – слегка искажены из-за тетраэдрической формы sp^3 -гибридного углерода. Окисленные домены содержат преимущественно эпоксидные и гидроксильные функциональные группы, края наноллистов заканчиваются карбоксильными и гидроксильными группами.

Двенадцать лет спустя визуальное подтверждение данной модели было также получено с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с абберационной коррекцией [77]. На рисунке 16 представлена микрофотография поверхности нанолита ОГ и трОГ, полученная через просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения. Для большей наглядности изображения авторы окрасили области, соответствующие графеновым доменам - в желтый, окисленным участкам – в красный и дефектам в углеродной структуре – в синий цвета.

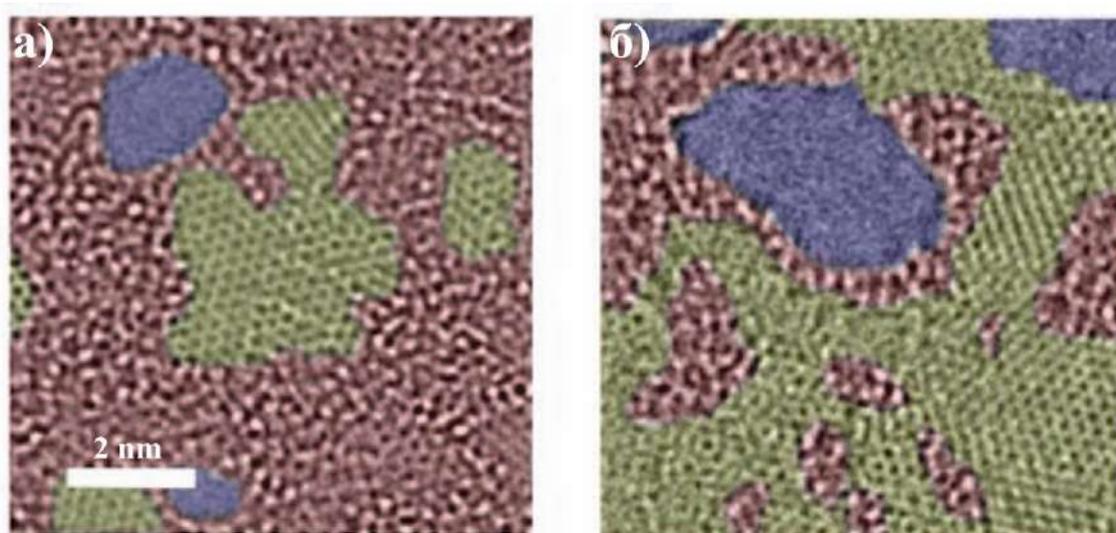


Рисунок 16. Изображения абберационно скорректированной просвечивающей электронной микроскопии для образцов а) ОГ и б) вОГ. Красным отмечены области sp^3 -углерода, желтым – области sp^2 -углерода, синим – точечные дефекты в структуре нанолита [77].

Проведя анализ разных участков поверхности оксида графена и термически восстановленного оксида графена, авторы пришли к следующим выводам. (1) Структура оксида графена представляет собой разупорядоченную окисленную поверхность, в которой хаотично встречаются графеновые домены различной величины, достигающие максимальных размеров $\sim 8 \text{ nm}^2$ (рисунок 17). (2) В структуре оксида графена присутствует значительное количество дефектов, количество и размер которых значительно увеличивается после термического восстановления (рисунок 16 (а,б) - синие области). (3) Основными функциональными группами, располагающимися на поверхности нанолитов, являются гидроксилы и эпоксиды (рисунок 17, врезка А). Карбонильные фрагменты преимущественно располагаются на границах листов или дефектов. Максимальный размер дефектов в среднем не превышает 5 nm^2 .

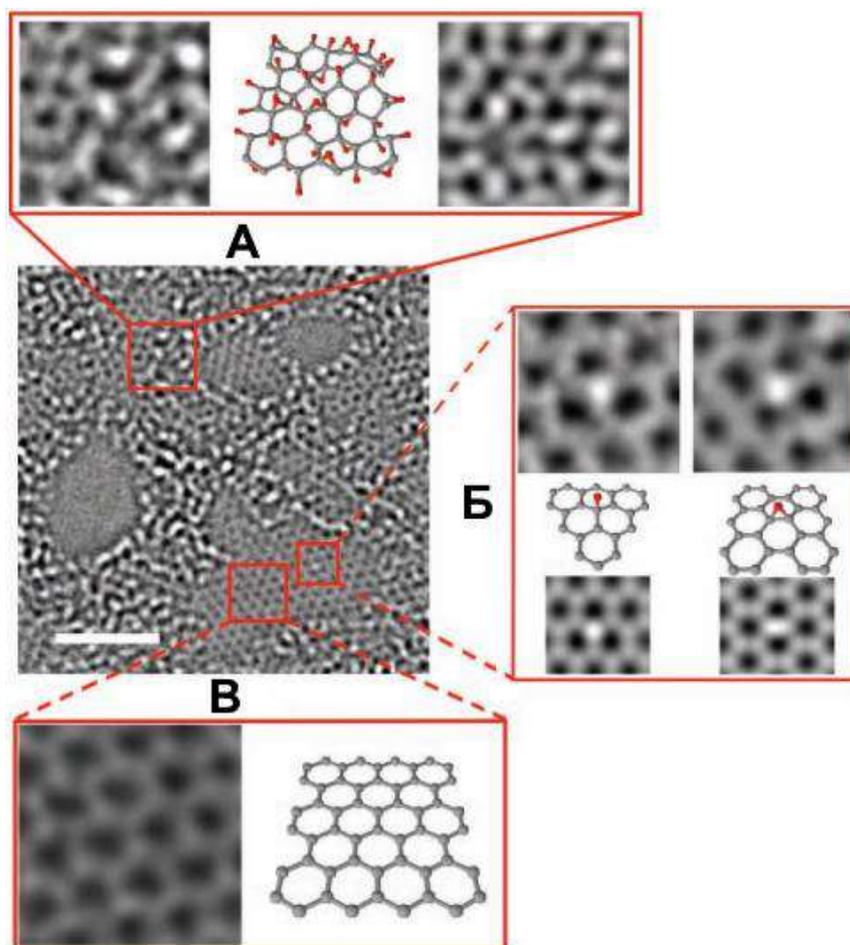


Рисунок 17. Детальные изображения структуры разных участков поверхности единичного листа оксида графена. Ширина белой риски на центральной картинке соответствует 2 нм. Участок А соответствует sp^3 -гибридизованным атомам углерода, участок Б и В – sp^2 -графеновым атомам углерода [77].

Полученные авторами результаты в значительной степени подтверждают структурную модель *Лерфа-Клиновски* с некоторыми дополнительными поправками. Размер графитовых и окисленных доменов гораздо больше, указанных в работе *А. Лерфа*, при этом в структуре присутствует значительное количество дефектных участков. Карбонильные фрагменты располагаются преимущественно на атомах углерода внутри дефектов, а не на краевых атомах углерода.

Несмотря на доминирующее положение модели *Лерфа-Клиновски*, далеко не все исследователи разделяли её концепцию. Наличие карбоксильных групп только по периметру листа не согласовывалось с данными РФЭС, полученными *Т. Жабо* с коллегами [78]. Значительная интенсивность пика свидетельствовала о наличии карбонильных групп в структуре базальных плоскостей. Кроме того, отсутствие пиков, соответствующих карбоксилат-иону, в ИК спектре оксида графена, обработанного раствором хлорида натрия, было дополнительным аргументом в пользу выдвинутого ими предположения.

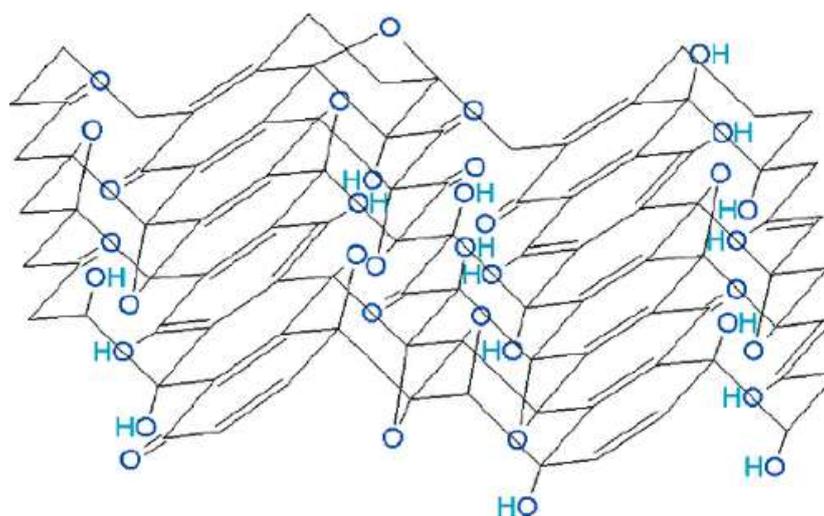


Рисунок 18. Структура оксида графита согласно модели *Жабо-Декани* [78].

На основании полученных данных была предложена новая структурная модель, которая по своей сути являлась комбинацией модели *Шольца-Боема* и *Руесса* (рисунок 18). Модель *Жабо-Декани* представляет структуру оксида графита в виде периодической лентообразной структуры из ароматических и неароматических (циклогексановых) полос. Предполагается, что кислородные группы, располагающиеся в базальной плоскости (циклогексановые полосы), представляют собой гидроксилы и 1,3-эфиры. Данная модель также предполагает, что на месте разрыва С-С связей образуются кетоны и хиноны, которые они и наблюдали в спектрах ИК и РФЭС. Кроме этого, для описания проявляемых кислотных свойств оксида графена авторы дополнили структуру енольными фрагментами по аналогии с работами *Клаусса* (рисунок 19) [79] и *Шольца-Боема* [52].

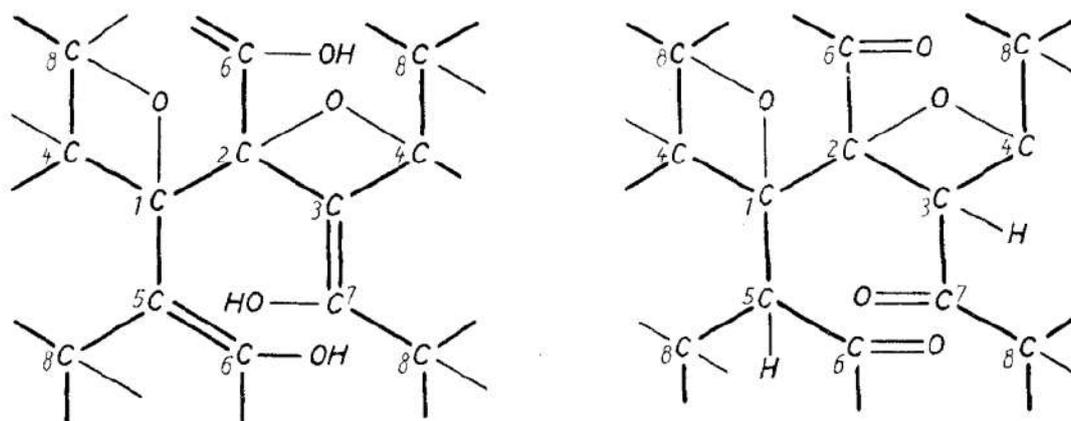


Рисунок 19. Енольная (слева) и кето (справа) группы в структуре оксида графита [79].

1.4.1. Динамическая структурная модель оксида графена

Для полного описания химической структуры оксида графена требуется правильная интерпретация не только спектроскопических данных (что является далеко не тривиальной задачей), но также и корректное описание проявляемых химических свойств со структурной точки зрения. Одним из характерных свойств, проявляемых водными растворами оксида графена, является их высокая кислотность. При этом данное свойство наблюдается для всех оксидов графена вне зависимости от метода его синтеза. Водные растворы ОГ-Х обладают рН ~ 3, а на каждые 100 г. оксида графена приходится порядка 500-800 ммоль кислотных центров, способных участвовать в реакциях катионного обмена [62]. Это соответствует 1 кислотному центру на каждые 6-10 атомов углерода в структуре. Столь высокую кислотность оксида графена не удастся объяснить ни с точки зрения модели *Лерфа-Клиновски*, ни с точки зрения модели *Жабо-Декани*: обе модели не предполагают каких-либо функциональных групп, способных объяснить столь высокие катион-обменные свойства. Тем не менее, способность к катионному обмену и предположение *А. Лерфа* о карбоксильных группах на краях листов сподвигнула многих исследователей считать, что именно карбоксильные группы ответственны за катион-обменные свойства оксида графена. Однако высокое содержание карбоксильных фрагментов не подтверждается ни методом ^{13}C ЯМР, ни РФЭС высокого разрешения [26], [42], [46], [70].

В работе [62] было показано, что оксид графена в процессе его титрования раствором щелочи постепенно генерирует протоны. Это было определено как постепенное подкисление водных растворов ОГ, обработанных щелочью. В процессе титрования после добавления каждой новой порции раствора 0,1 М NaOH и установления равновесия рН, происходит постепенное уменьшение последнего в течение продолжительного количества времени. В результате такого подкисления кривые прямого и обратного титрования несколько различались (рисунок 20 (а,б,в)): кривая обратного титрования начиналась из более кислой области (меньших значений рН). Процесс изменения рН среды протекает весьма интенсивно в течение первых 60 минут. Затем рН выходит на «насыщение» и скорость его изменения значительно падает (рисунок 20 (г)).

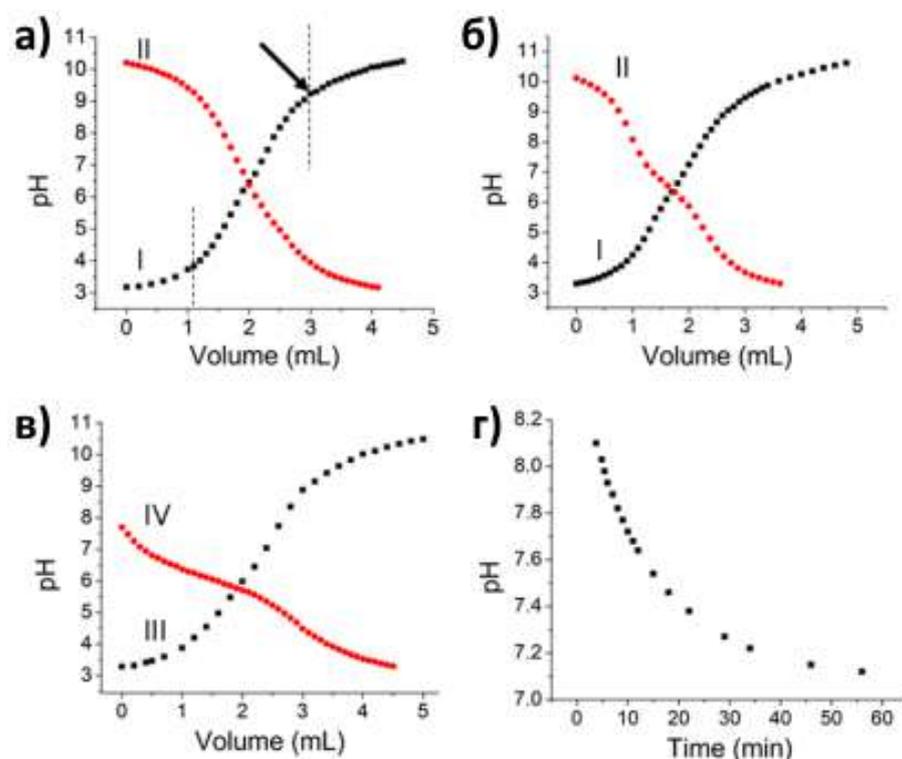


Рисунок 20. Кривые прямого (черная) и обратного (красная) титрования (а,б,в). Прямое титрование осуществлялось добавлением к водной суспензии оксида графена 0,1 М NaOH, обратное титрование – 0,1 М HCl. (а) Обратное титрование осуществлялось сразу после прямого, (б) через 6 часов после прямого титрования, (в) через 15 часов выдерживания суспензии при 60°C после прямого титрования [62].

Наблюдаемые изменения авторы объясняют результатом взаимодействия оксида графена с молекулами воды и перестройки его локальной структуры (рисунок 7, рисунок 21). При этом количество образующихся протонов многократно превосходит количество карбоксильных групп, входящих в структуру оксида графена.

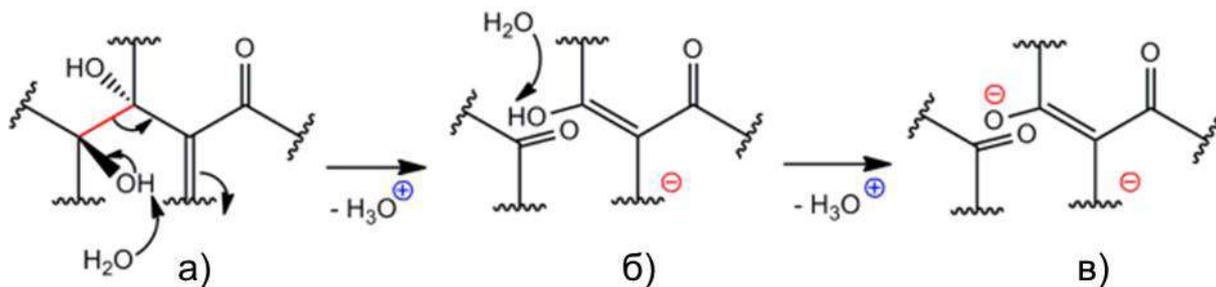


Рисунок 21. Схема образования виниленовой кислоты в результате ионизации третичного спирта и расщепления C-C связи [62].

На основании данных кислотно-основного титрования, ТГ анализа, спектров поглощения в УФ и видимой областях, ИК спектроскопии, РФЭС и ¹³C ЯМР спектроскопии авторы предложили новую концепцию структуры оксида графена, которую назвали структурной моделью *Димиева-Тура* или *динамической структурной моделью* (рисунок 22).

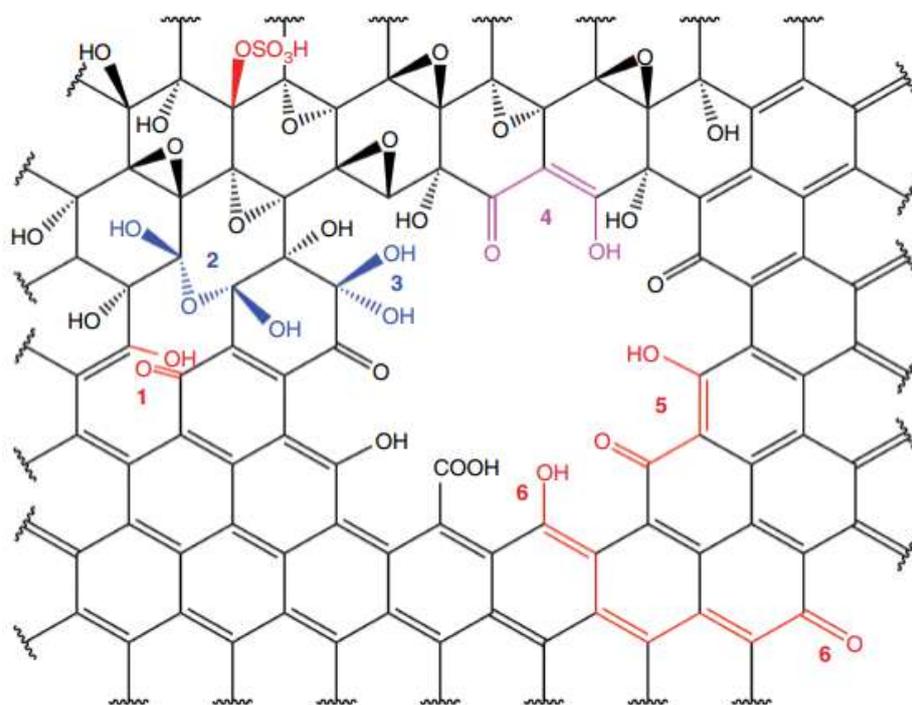


Рисунок 22. Структура оксида графена согласно модели *Димиева-Тура* (динамическая структурная модель). Данный фрагмент структуры представляет стык между окисленным (левый верхний угол) и не окисленным (правый нижний угол) доменами, разделенными структурным дефектом. Различные структурные особенности окрашены в разные цвета и пронумерованы. (1) Кетоновая и енольная группы, образованные в месте разрыва С-С связи. В процессе взаимодействия с молекулами воды кетоны могут переходить в гем-диолы (3) и в гемикетали (2). (4-6) Виниленовые кислоты [73].

Динамическая структурная модель оксида графена предполагает, что в водных растворах оксид графена непрерывно взаимодействует с молекулами воды. При этом гидроксильные группы постепенно превращаются в карбонильные и енольные фрагменты, выделяя при этом ионы гидроксония. Как и в случае модели *Лерфа-Клиновски* в качестве основных функциональных групп выступают эпоксиды и гидроксиды. Однако базальные плоскости также содержат значительное количество дефектов и разрывов С-С связей (рисунок 16, 17), на месте которых образуются кетоны и енолы (1).

Новообразовавшиеся кетоны, взаимодействуя с молекулами воды, подвергаются дальнейшей трансформации в гем-диолы (3) и в гемикетали (2). Обе функциональные группы содержат sp^3 -гибридизованный атом углерода, соединенный с двумя атомами кислорода. По всей видимости, именно эти атомы углерода ответственны за сигнал при 101 ппм (рисунок 23 (а,б)). В работе [46] авторы приписывают данный пик к образованию пяти- и шестичленных лактолов на границах графенового листа, которые по своей сути являются циклическими эквивалентами гемикеталей.

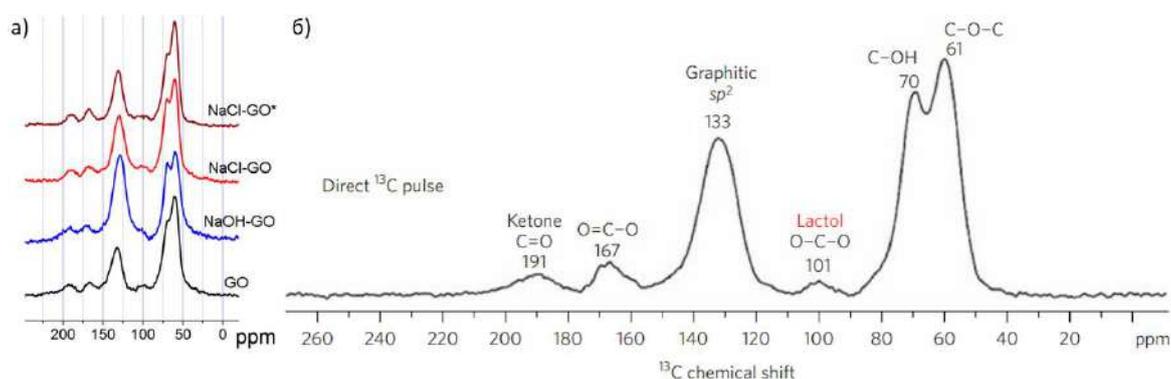


Рисунок 23. ^{13}C ЯМР спектры, полученные с образцов оксида графена [46], [62]. На спектрах слева можно увидеть изменение интенсивностей основных пиков оксида графена при его обработке растворами щелочи или поваренной соли.

Енолы, образующиеся в местах разрыва С-С связей, обладают сильно кислым характером из-за сопряжения по большому графеновому домену, а также благодаря образованию виниленовой кислоты в сочетании с кето-группой (4,5,6).

Таким образом, предложенная динамическая структура оксида графена, наследуя доменную структуру модели *Лерфа-Клиновски*, объясняет высокие кислотные и катион-обменные свойства оксида графена, проявляемые в водных растворах. Также в рамках данной модели значительное внимание уделяется дефектам, обладающим своей уникальной химической структурой. Авторы также отмечают, что тонкая химическая структура оксида графена в водных растворах разительным образом отличается от структуры в сухом (обезвоженном) состоянии. В спектрах твердотельного ^{13}C ЯМР не наблюдается образование енольных групп. Вероятно, образование енолов происходит только при контакте с молекулами воды, в свою очередь в сухом состоянии енольные группы трансформируются в кето-группы.

1.5. Основные методы исследования химического состава и микроструктуры мембран на основе оксида графена

В описанных выше разделах неоднократно упоминались различные методы исследования, используемые авторами для характеристики структуры оксида графена. Однако все значимые особенности, связанные со спецификой того или иного метода, намеренно опускались, ограничиваясь лишь конечными результатами. Вместе с тем корректная обработка и, соответственно, правильная интерпретация спектроскопических данных является далеко нетривиальной задачей. В этой главе читателю будет представлен классический набор методов анализа оксида графена, позволяющий всесторонне и комплексно подойти к описанию его химического состава и структуры.

1.5.1. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией

Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией (ТГ-МС) является весьма простым и информативным способом исследования устойчивости структуры оксида графена. Анализ характера кривой потери массы позволяет оценить степень окисленности оксида графена, что позволяет весьма быстро сравнивать разные образцы между собой, а также даёт некоторое понимание о характере функциональных групп и однородности их распределения.

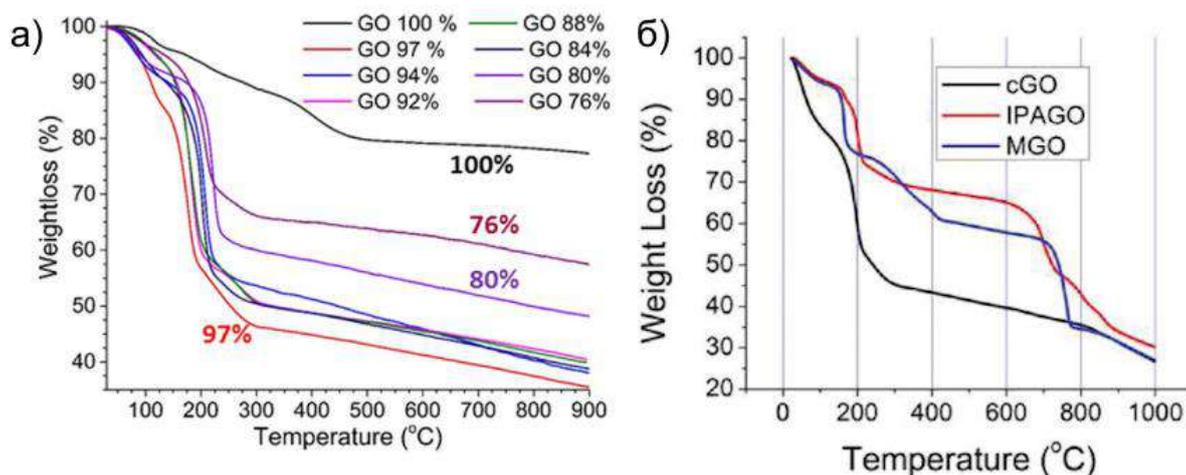


Рисунок 24. Кривые термогравиметрического анализа для образцов оксида графена, синтезированных при различной концентрации серной кислоты (а) [61]. Потеря массы образцов оксида графена, отмытых различными растворителями: cGO – вода, IPAGO – изопропиловый спирт, MGO – метанол (б) [69].

На рисунке 24 (а) представлены кривые ТГ для образцов оксида графена, синтезированных при разной концентрации серной кислоты. Видно, что образцы, полученные при концентрациях серной кислоты равной 94%, 92%, 88%, 84% обладают схожей степенью окисленности: кривые термогравиметрического анализа практически перекрываются. Несколько отличный характер потери массы для образца, синтезированного в 97% серной кислоте вызван большим содержанием в структуре сорбированной воды: потеря массы в температурном интервале 25-150 °C составляет ~ 15% против ~ 10% для других образцов. Образцы оксида графена, приготовленного в 100%, 80% и 76% серной кислоте демонстрируют значительно меньшие величины потери массы, что свидетельствует о меньшей степени функционализации их поверхности, по сравнению с другими образцами. Схожая картина наблюдается и для образцов, обработанных после процесса окисления разными растворителями (рисунок 24 (б)). Видно, что потеря массы в температурном интервале 25-300 °C для образца, обработанного водой (cGO), на ~ 25 % больше, чем для остальных. Данное наблюдение демонстрирует значительное влияние молекул воды на формирование функциональных групп в структуре оксида графена. Ключевая роль молекул воды в

процессе окисления графита подробно рассматривалась в разделе 1.3. *Механизм формирования оксида графена.*

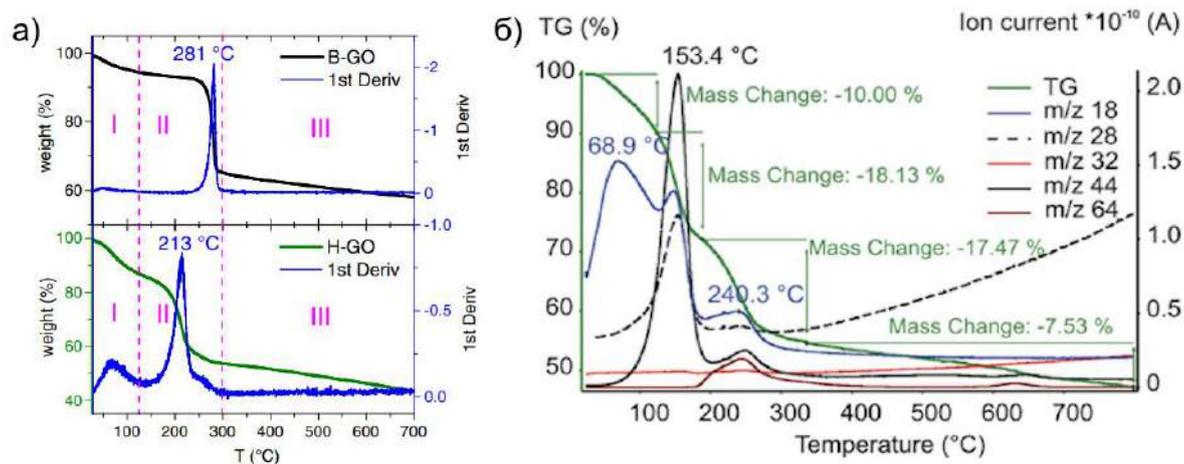


Рисунок 25. (а) Кривые термогравиметрического разложения ОГ-Б (сверху) и ОГ-Х (снизу) отмечены зеленым. Синим приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии [80]. (б) Кривая термогравиметрического разложения ОГ-Х с масс-спектрометрией. Массовые числа (m/z) соответствуют: воде (18), CO (28), O₂ (32), CO₂ (44), SO₂ (64) [81].

На рисунке 25 (а) представлены ТГ и ДСК кривые для образцов оксида графена, полученных по методу *Броди и Хаммерса* [80]. Видно, что потеря массы для ОГ-Х (~ 55%) значительно больше, чем для ОГ-Б (~ 40%). Это свидетельствует о более высокой степени окисленности структуры. Условно термогравиметрическую кривую можно разделить на три участка (рисунок 25 (а)). На первом участке потеря массы происходит за счёт удаления сорбированных в структуре молекул воды. Это хорошо видно на рисунке 25 (б) синяя кривая ($m/z = 18$). При этом в структуре ОГ-Х присутствует гораздо большее количество сорбированной воды, по сравнению с ОГ-Б. На втором участке имеется две особенности в поведении кривой ТГ. В температурном интервале 120-200 °С происходит разложение основных функциональных групп третичных спиртов и эпоксидов. При этом выделяется большое количество моно- и диоксида углерода (черная и пунктирная линии на рисунке 25 (б)). В интервале 200-300 °С происходит разложение функциональных групп, содержащих карбонильные фрагменты, и ковалентных сульфатов. Следует отметить, что термическое разложение ОГ-Б происходит единоразово в узком температурном интервале 270-290 °С. Такое поведение кривой ТГ свидетельствует о большей стабильности и однородности химического состава ОГ-Б по сравнению с ОГ-Х. На третьем участке, при температурах выше 300 °С, происходит монотонное уменьшение массы, причем ТГ кривые для ОГ-Х и ОГ-Б практически параллельны.

1.5.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ^{13}C ядерного магнитного резонанса в твердом теле является наиболее информативным методом исследования химической структуры оксида графена. Поскольку генерируемый сигнал происходит только от атомов углерода, а положение пиков (химический сдвиг) крайне чувствительно к локальному окружению, то данный метод, в отличие от ИК-спектроскопии и РФЭС, позволяет количественно оценить содержание всех функциональных групп, присутствующих в структуре оксида графена. Именно по этой причине многие исследовательские работы используют ^{13}C ЯМР для определения химического состава исследуемого оксида графена. К главному недостатку метода можно отнести тот факт, что количество ^{13}C в природном графите крайне мало, из-за этого накопление сигнала занимает длительное время.

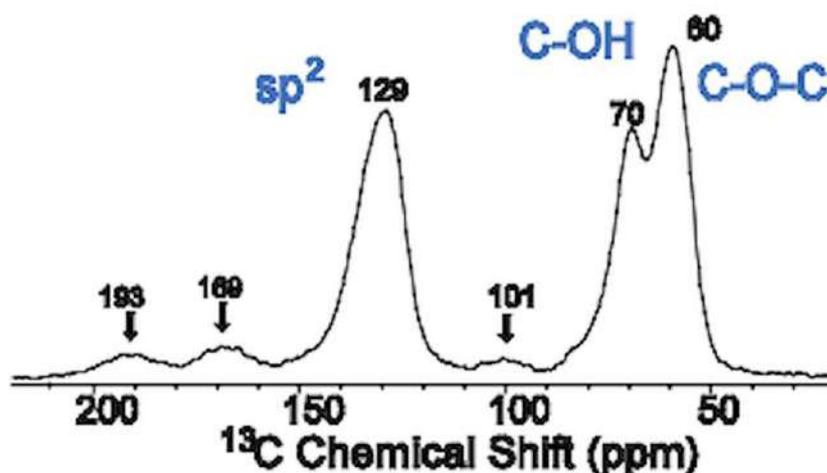


Рисунок 26. 1D ^{13}C ЯМР спектр высокого разрешения оксида графена. Пики при 169 ппм и 193 ппм относятся к структурным карбонилам [82].

На рисунке 26 представлен типичный ^{13}C ЯМР спектр оксида графена, полученного по модифицированному методу *Хаммерса* [82]. Спектр содержит шесть пиков, соответствующих химическим сдвигам при 60 ппм (эпоксидные группы), 70 ппм (гидроксильные группы), 129 ппм (sp^2 -гибридизованный углерод), 101 ппм, 169 ппм и 193 ппм. Последние два пика по аналогии с работой [46] были отнесены к карбоксильным и кетоновым группам. Пик при 101 ппм в работе [82] остался без должного внимания, однако этот пик может с одинаково относиться как к краевым лактолам (рисунок 23 [46]), так и к гемикеталам (рисунок 22 (2) [73]). Данная интерпретация ЯМР спектров на сегодняшний день является наиболее признанной среди научного сообщества.

Помимо химического состава метод ЯМР позволяет определить относительное расположение функциональных групп друг относительно друга в структуре оксида графена. На рисунке 27 (а) представлен двумерный $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ корреляционный ЯМР спектр.

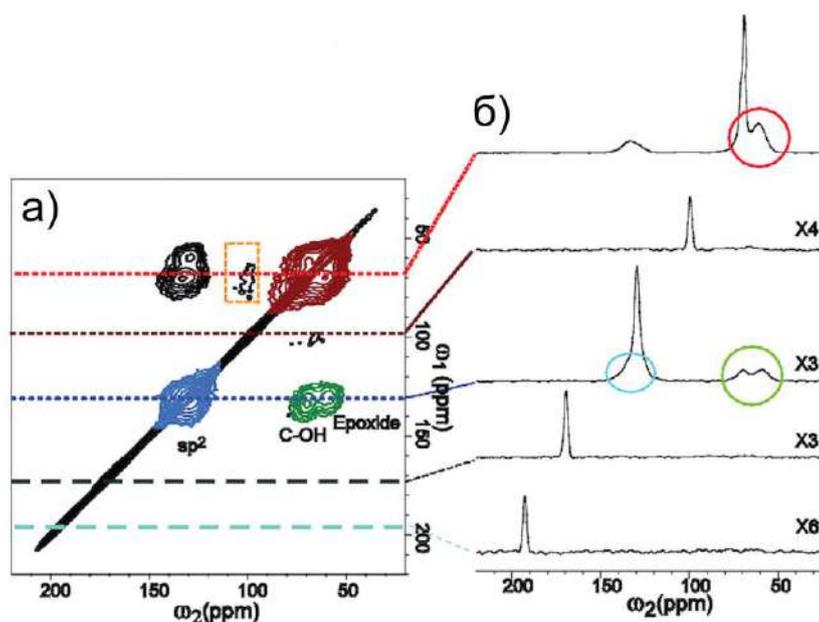


Рисунок 27. (а) 2D ^{13}C ЯМР спектр с корреляцией химического сдвига $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$. (б) Срезы, выбранные из двумерного спектра в указанных положениях (70 ппм, 101 ппм, 130 ппм, 169 ппм, 193 ппм). Синие, зеленые и красные области на (а) и круги на (б) демонстрируют кросс-пики между sp^2 атомами углерода и гидроксидами/эпоксидами (зеленый), между гидроксидами и эпоксидами (красный), между sp^2 углеродами (синий) [82].

В нем представлены положения двух типов пиков: диагональные пики и кросс-пики. Диагональные пики имеют одинаковую частотную координату по обеим осям спектра и соответствуют пикам, наблюдаемым в 1D ЯМР эксперименте. В свою очередь кросс-пики имеют разное значение для каждой частотной координаты и находятся вне диагонали спектра. Присутствие кросс-пигов означает, что два атомных ядра (^{13}C) связаны и имеют два разных значения химического сдвига. Например, на рисунке 27 (а) зелёная область соответствует кросс-пикам связанных sp^2 атомов углерода базальной плоскости (рисунок 26, пик при частоте 129 ппм) и атомов углерода, соответствующих гидроксилам или эпоксидам (рисунок 26, пики при частоте 70 и 60 ппм). Относительно высокая интенсивность кросс-пигов ($\sim 10\%$ от интенсивности диагонального сигнала) позволяет предположить, что значительная часть атомов sp^2 углерода непосредственно связана с ^{13}C углеродом эпоксидной или гидроксильной группой. При этом кросс-пигов для частот при 169 ппм и 193 ппм обнаружено не было. Это может свидетельствовать о том, что карбонильные атомы углерода находятся на значительном расстоянии от sp^2 атомов углерода базальной плоскости. Сильные кросс-пики между $^{13}\text{C}\text{-OH}$ и ^{13}C в эпоксидах (красная область) свидетельствуют о том, что большая часть функциональных групп химически связана с соседствующими атомами углерода базальной плоскости.

Авторы работы [83] пошли ещё дальше и смоделировали методами *ab initio* 2D $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ корреляционные ЯМР спектры, соответствующие разным расположениям функциональных групп (рисунок 28).

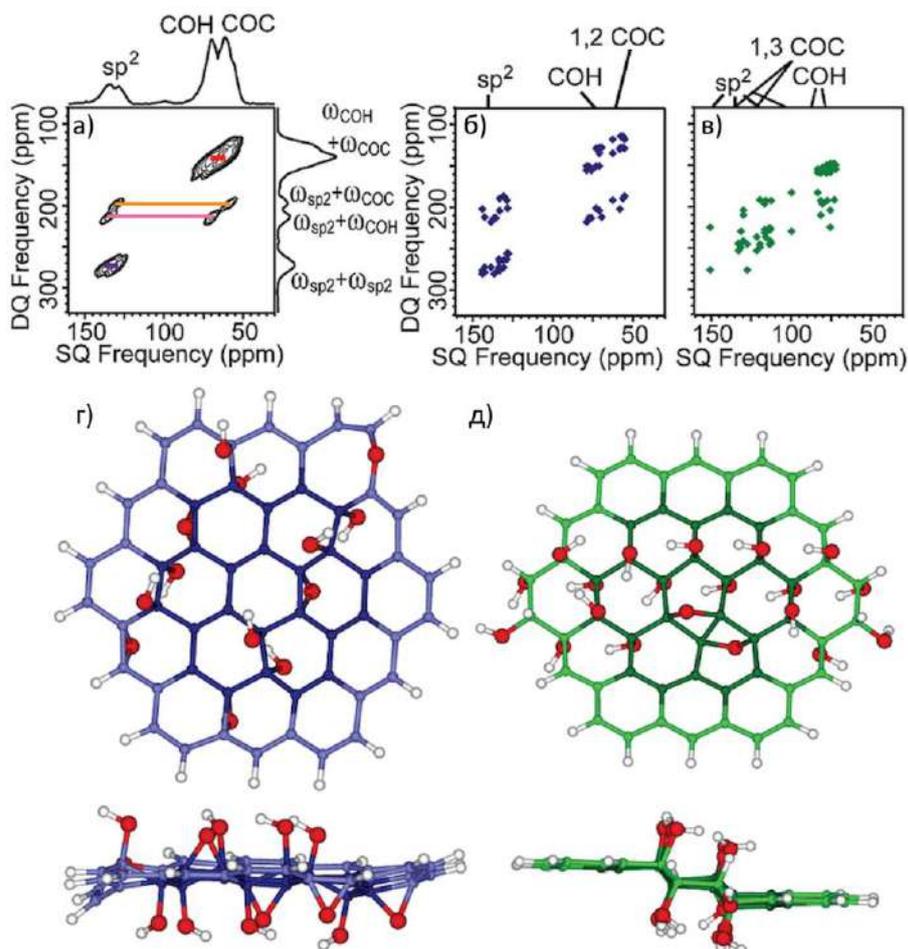


Рисунок 28. (а) Экспериментальный 2D ^{13}C ЯМР спектр с корреляцией химического сдвига $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$. (б) и (с) теоретические спектры, рассчитанные для структур (г) и (д) [83].

В качестве основных структурных мотивов оксида графена были рассмотрены модель *Лерфа-Клиновски* и модель *Жабо-Декани* (рисунок 28 (г) и (д)). Сопоставляя экспериментальный и теоретические спектры, авторы пришли к выводу, что модель структуры *Лерфа-Клиновски* демонстрирует лучшее соответствие эксперимент-теория, чем модель структуры *Жабо-Декани*.

1.5.3. Спектроскопия поглощения в УФ и видимой области

Благодаря своей сопряженной π системе графен обладает отличными проводящими свойствами, отмеченными ещё в *А. Геймом* и *К. Новоселовым* в своей работе [11]. В свою очередь при нарушении целостности сопряженной системы электронная проводимость значительно уменьшается. Оксид графена, содержащий в своей структуре большое количество функциональных групп (sp^3 -гибридных атомов углерода), проявляет полупроводниковые или даже изоляционные

свойства в зависимости от степени окисленности структуры [84], [85]. Типичный спектр поглощения оксида графена представлен на рисунке 29 (а). Максимум поглощения, расположенный на ~ 230 нм, связан с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в ароматической системе. Кроме этого перехода спектр ОГ-Х содержит также небольшое плечо при ~ 300 нм, связанный с переходами в С=О связях карбонильных фрагментов [73].

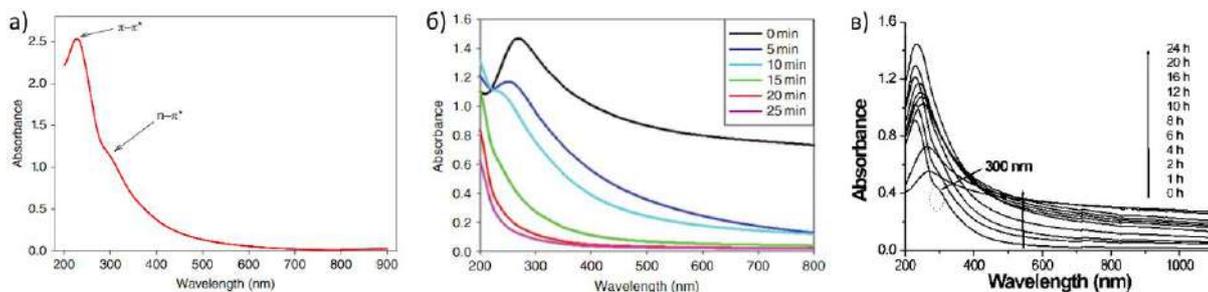


Рисунок 29. (а) Спектр поглощения оксида графена в УФ и видимой области. Зависимость спектров поглощения оксида графена от степени функционализации поверхности в процессе окисления (б) и восстановления (в) [73], [86].

При окислении оксида графена озоном наблюдается сдвиг спектров поглощения в УФ область (синий сдвиг) и уменьшению фона поглощения в видимой области (рисунок 29 (б)). Данный эффект связан с разрушением графеновых доменов, которые обладают высокой поглощающей способностью в видимой области, вследствие образования sp^3 -гибридизованных (окисленных) атомов углерода. Обратный эффект (красный сдвиг) наблюдается при восстановлении оксида графена. На рисунке 29 (в) представлены спектры поглощения оксида графена, подвергнутого термическому разложению в серной кислоте [86]. При увеличении времени восстановления наблюдается падение интенсивности основного пика (~ 230 нм) и его значительное уширение. Также наблюдалось увеличение поглощения в видимой области спектра. Данный эффект был объяснен параллельным протеканием двух процессов: снижение содержания кислорода в структуре, что приводит к уменьшению поглощения при ~ 300 нм; и частичное восстановление ароматических доменов, приводящее к расширению пика поглощения во всём диапазоне.

1.5.4. Инфракрасная спектроскопия

Следующим популярным методом исследования химической структуры оксида графена является ИК спектроскопия с Фурье преобразованием. Данный метод является весьма доступным и быстрым методом исследования из описанных в данной главе. Главным недостатком данного метода исследования является тот, что она не позволяет однозначно определить полосы поглощения, особенно в области волновых чисел меньше 1350 см^{-1} (область отпечатков пальцев) [87]. Ещё один недостаток ИК-спектроскопии заключается в том, что она несет исключительно каче-

ственную информацию о структуре оксида графена. Тем не менее, качественный анализ различных образцов друг с другом или же отслеживание изменений, происходящих с образцом, в процессе исследования является возможным.

ИК спектры оксидов графена, полученных с использованием разных методик, исследовались ещё в работах прошлого века *Шольцом* и *Боемом* [52]. Наиболее верифицированное определение пиков в наблюдаемых спектрах было сделано в работах *Т. Жабо* [78], [88] и *А. Димиева* [62], [69]. Однако большинство современных работ приводят и цитируют неверную интерпретацию ИК спектров [87], игнорируя качественные работы своих предшественников.

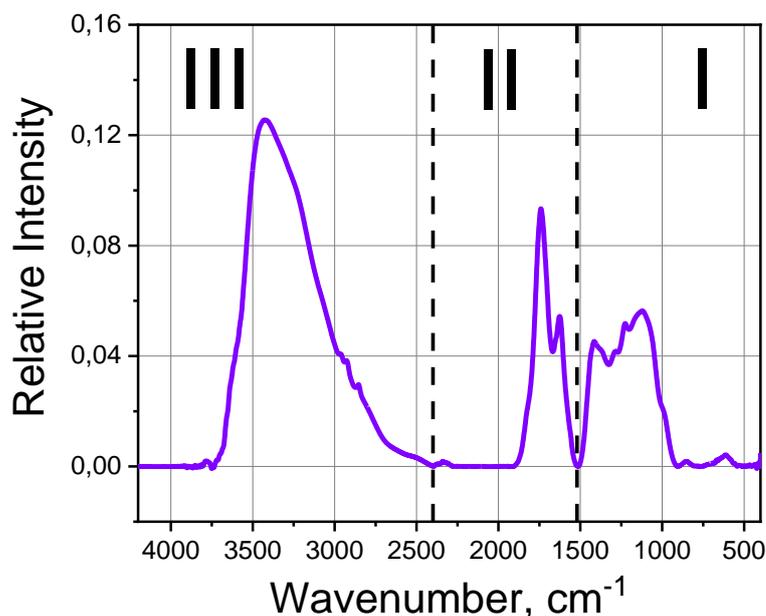


Рисунок 30. Типичный ИК спектр образца оксида графена можно условно разделить на 3 области: (I) от 400 до 1520 cm^{-1} – область перекрывающихся пиков в области отпечатков пальцев; (II) от 1520 до 2400 cm^{-1} – область в которой находятся две основные полосы поглощения при 1730 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} ; (III) от 2400 до 4000 cm^{-1} – область с интенсивной широкой полосой поглощения.

Типичный ИК спектр оксида графена представлен на рисунке 30. Условно ИК спектр можно разделить на три области: (I) от 400 до 1520 cm^{-1} – область перекрывающихся пиков в области отпечатков пальцев; (II) от 1520 до 2400 cm^{-1} – область в которой находятся две основные полосы поглощения при 1730 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} ; (III) от 2400 до 4000 cm^{-1} – область с интенсивной широкой полосой поглощения. Полоса поглощения в (III) области возникает из-за мод растяжения О-Н связей, входящих в состав гидроксильных групп или молекул воды, адсорбированных в структуру оксида графена. Как было показано в работах *Т. Жабо* [78], [88] значительный вклад в интенсивность данной полосы поглощения вносят колебания связей молекул воды. Это было

продемонстрировано в экспериментах с тяжелой водой, и обезвоженными образцами (рисунок 31).

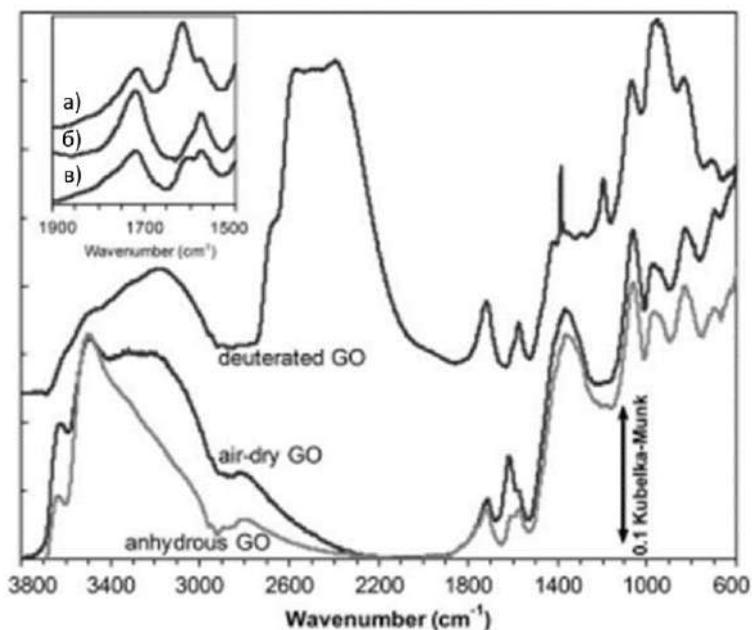


Рисунок 31. ИК спектры образцов оксида графена. На врезке показана область 1500-1900 cm^{-1} для высушенного на воздухе образца (а), дейтерированного образца (б) и обезвоженного образца (в) [88].

Образец оксида графена, обезвоженный в эксикаторе над концентрированной серной кислотой, выдерживался в парах тяжелой воды. После этого наблюдался значительный сдвиг полосы поглощения из области (III) 3800-2400 cm^{-1} в сторону 2700-1900 cm^{-1} . Наблюдаемый сдвиг хорошо коррелирует с теоретическим значением коэффициента сдвига частоты, равного $2^{-1/2}$, вызванного различием в массах Н и D. Оставшийся пик поглощения в этой области может происходить как от гидроксильных групп оксида графена, так и от полностью замещенной воды, оставшейся после процесса сушки.

Во второй области (II) ИК спектра присутствуют два характерных пика при 1730 cm^{-1} и при 1620 cm^{-1} . Данные пики присутствуют во всех ИК спектрах оксидов графена. При этом авторы многих работ сошлись во мнении, что пик, расположенный на 1730 cm^{-1} , относится к модам растяжения связей C=O. Согласно модели *Лерфа-Клиновски* данный пик относится к карбоксильным фрагментам, расположенным на краях графеновых листов, однако этот сигнал в равной степени может быть вызван любой карбонильной группой будь то кетон или альдегид. Тем не менее, в научных работах имеется консенсус, что пик, возникающий в диапазоне от 1710 cm^{-1} до 1750 cm^{-1} связан с растяжениями связей C=O.

К сожалению, единого согласия по природе возникновения пика при 1620 cm^{-1} в научных кругах всё еще нет. Авторы многих работы неверно относят этот пик к колебаниям C=C связи в ароматическом кольце, игнорируя результаты работы [78]. Данная полоса поглощения связана с

деформационными колебаниями молекул воды [52], [89]. Данный факт подтверждается экспериментами с тяжелой водой (рисунок 32) [78], [88].

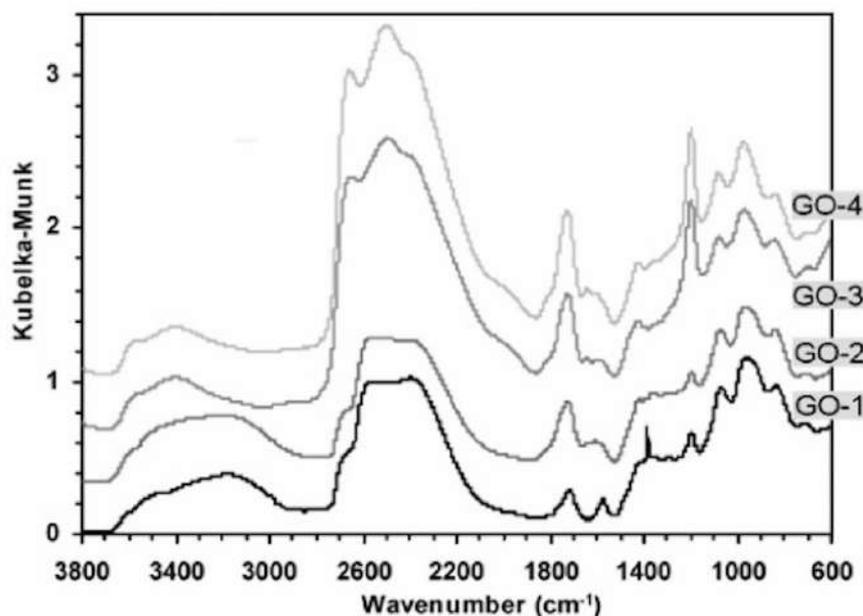


Рисунок 32. ИК спектры ОГ-Б, выдержанного в парах тяжелой воды. GO-1, GO-2, GO-3 и GO-4 – обозначают количество стадий окисления-промывания-сушки [78].

Пик при 1620 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям сорбированной воды, при замещении на тяжёлую воду сдвигается в область 1200 см^{-1} , что также согласуется с коэффициентом сдвига частоты, равного $2^{-1/2}$. Следует отметить, что в спектре ОГ-Б, окисленном один раз, после дейтерирования присутствует пик при 1570 см^{-1} . Поскольку оксид графена, полученный по методу Броди, плохо окисляется в одну стадию, то данный пик соответствует колебаниям ароматических $\text{C}=\text{C}$ связей. По мере увеличения степени окисленности структуры данный пик постепенно пропадает, сигнализируя о значительном уменьшении sp^2 -гибридизованных доменов.

Из-за множественного перекрытия полос поглощения интерпретация в структуры в области отпечатков пальцев (I) крайне затруднена. Из экспериментов *Жабо* с тяжелой водой можно сделать вывод, что линия поглощения, расположенная в районе 1380 см^{-1} , также является деформационным колебанием молекул воды. В работе *А. Димиева* [69] полосы поглощения при 1410 см^{-1} и 1220 см^{-1} относятся к асимметричному и симметричному растяжению $\text{S}=\text{O}$ связи ковалентных сульфатов, присутствующих в небольшом количестве в ОГ-Х. Оставшиеся полосы поглощения относятся к деформационным колебаниям карбоксильной связи – 1280 см^{-1} , полоса поглощения при 1100 см^{-1} относится к модам растяжения гидроксильных групп, а плечо при 990 см^{-1} – к колебаниям эпоксидных групп. Тем не менее интерпретация данных пиков поглощения варьируется от работы к работе, что затрудняет их исследование [87].

1.5.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является весьма мощным и одним из популярных методов исследования структуры оксида графена. В отличие от метода ИК спектроскопии РФЭС является количественным методом. Регистрируемый сигнал даёт информацию почти о всех атомах, входящих в состав оксида графена. Помимо элементного состава данный метод позволяет анализировать состояние одного и того же элемента в разных степенях окисления. В случае оксида графена – количество атомов углерода входящих в состав ароматической системы, количество атомов углерода, соединенных с кислородом одинарной (гидроксиды, эпоксиды) или двойной связью (карбонильные фрагменты). Главным недостатком метода РФЭС является его ограниченность анализа только поверхности образца ~ 10-15 атомных слоев. Тем не менее данные, полученные с тонкой пленки оксида графена, позволяют судить о степени окисленности как всего образца, так и исходной суспензии. В ряде работ малая глубина анализа метода РФЭС, наоборот, использовалась для определения толщины сверхтонких плёнок [90], а также для анализа состава поверхности мембраны в процессе её «старения» на воздухе [31].

Наиболее ценную информацию о химическом составе и структуре оксида графена можно получить из анализа спектра C1s. На рисунке 33 представлен типичный спектр C1s для оксида графена.

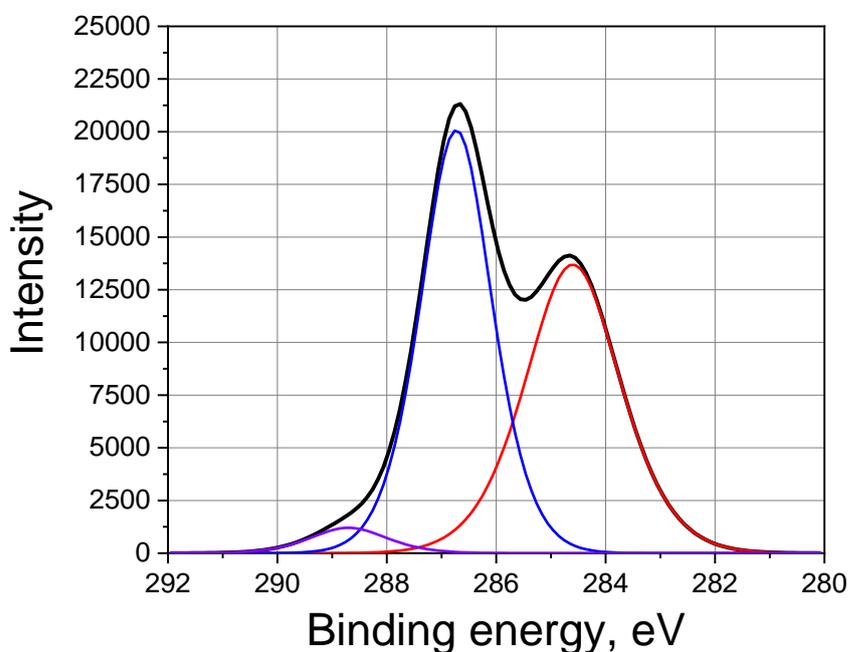


Рисунок 33. C1s спектр оксида графена. Чёрным отмечен экспериментальный спектр, который можно разложить на три компоненты: 284,7 эВ (красная линия), 286,7 эВ (синяя линия) и плечо при 289,2 эВ (фиолетовая линия).

Спектр C1s оксида графена обычно состоит из трех компонентов. Пик на 284,7 эВ связан с неокисленными атомами углерода, входящих в состав графеновых доменов. Пик при 286,7 эВ соответствует атомам углерода, соединенным одинарной связью с атомом кислорода. Этот пик относится к гидроксильным и эпоксидным группам, расположенным в большом количестве на базальной плоскости. Как уже писалось в разделе 1.3. *Механизм формирования оксида графена* различить вклад эпоксидных и гидроксильных групп в интенсивность пика при 286,7 эВ практически невозможно. Тем не менее авторы некоторых исследований предпринимают спекулятивные попытки разделить их друг от друга (рисунок 34) [45], [91]. Третий пик при 289,2 эВ исследователи относят к сигналу C=O связи карбоксильной группы. Следует отметить, что в структуре оксида графена, как предсказывает модель Димиева-Тура (раздел 1.4.2. *Динамическая структурная модель*) содержится большое количество кетоновых групп, сигнал от которых возникает при ~ 287,5-288 эВ. На рисунке 33 положение пика, соответствующего C=O находится в районе 288,7 эВ, что находится примерно посередине между пиками кетоновых и карбоксильных групп. Вероятнее всего сигнал, генерируемый в этой области, является результатом перекрывания двух компонент, соответствующих карбоксильным (289,2 эВ) и кетоновым (287,7 эВ) фрагментам.

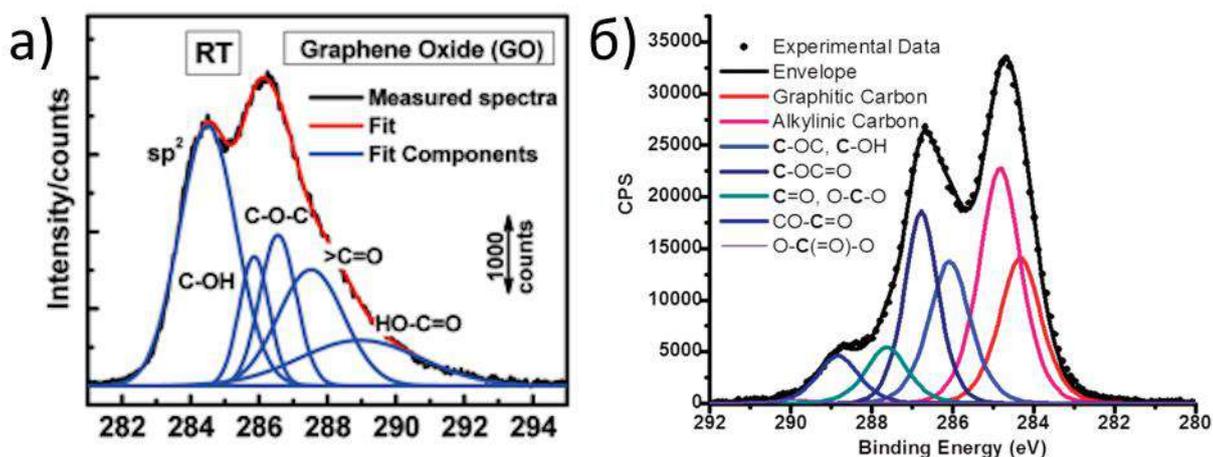


Рисунок 34. Разложение спектра C1s оксида графена, использующее все теоретические компоненты [45], [91].

Кроме анализа C1s спектра исследователи также рассматривают и O1s спектры. Однако для сильно окисленных образцов данный спектр не несет какой-либо полезной информации [64], [92]. Среднюю степень окисленности оксида графена определяют путем отношения интегральных интенсивностей спектров C1s и O1s с учётом коэффициентов относительной чувствительности атомов.

1.5.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является мощным инструментом для исследования углеродных соединений таких как графен [93], [94], нанодиамазы [95], углеродные нанотрубки [96] и фуллерены [97]. Комбинационное рассеяние света на фоновых в значительной степени определяется электронной структурой: как электроны двигаются, интерферируют и рассеиваются. Любое изменение электронных свойств, вызванное дефектами, краями, примесными атомами или магнитными полями, влияет на положение, ширину и интенсивность пиков комбинационного рассеяния света [94].

На рисунке 35 (а) показаны электронные зоны *Бриллюэна* в графене, первая фононная зона *Бриллюэна* обозначена красным ромбом. Законы дисперсии электронов представлены в виде конусов *Дирака*. Фононные волновые векторы, соединяющие электронные состояния в различных точках *Дирака*, обозначены красным. Спектр комбинационного рассеяния света содержит два характерных пика при волновом числе 1580 см^{-1} (G пик) и при 2700 см^{-1} (2D пик). Пик G является разрешенным для испускания фононов в точке Г зоны *Бриллюэна* (рисунок 35 (а,г)). Это испускание соответствует высокочастотному фонону E_{2g} в точке Г зоны *Бриллюэна* (рисунок 35 (б)). Законы дисперсии (черные линии) для продольных и поперечных акустических и оптических фононов в энергетическом и частотном диапазоне, соответствующем комбинационному рассеянию света, представлены на рисунке 35 (в). Пик D при волновом числе 1340 см^{-1} является пиком, активируемым на дефектах в структуре. В свою очередь, 2D пик при 2700 см^{-1} является его обертоном, который проявляется в КР спектре без активации на дефекте. Это связано с тем, что 2D пик возникает в результате процесса, в котором сохранение импульса обеспечивается двумя фононами с противоположными волновыми векторами. Активируемый на дефектах D пик обуславливается «дышащими» модами атомов внутри шестичленного цикла и возникает из-за испускания оптических фононов в точке К зоны *Бриллюэна* [94].

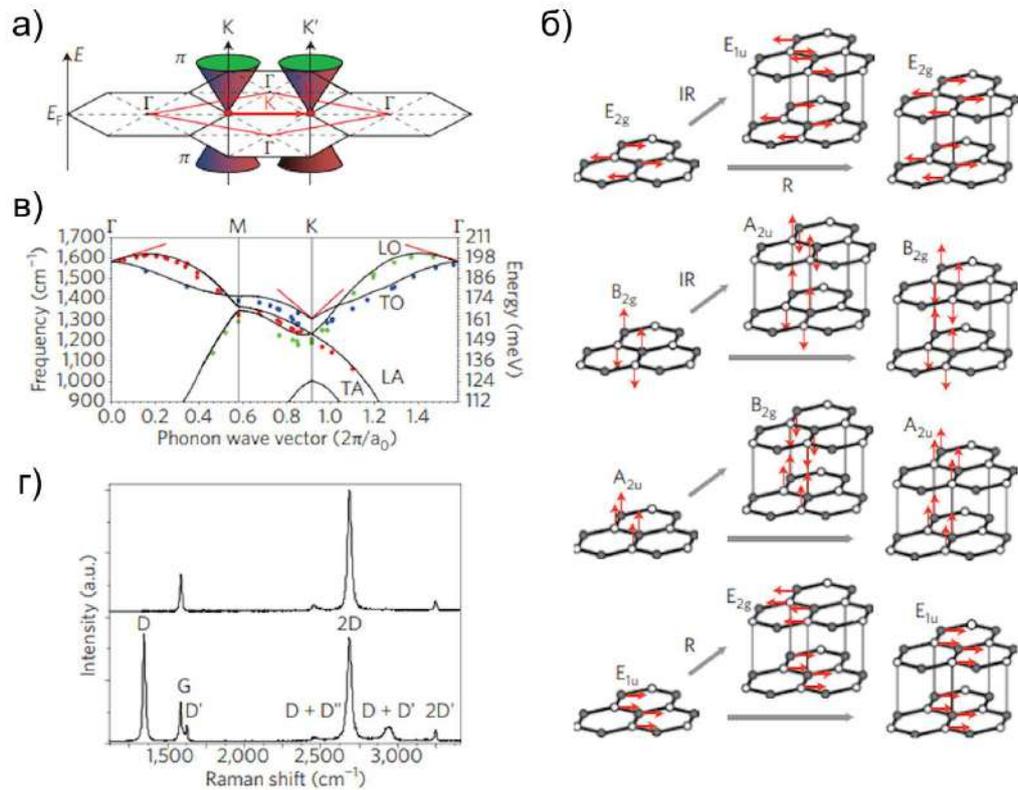


Рисунок 35. (а) Электронная зона Бриллюэна (черные шестиугольники), первая фоновая зона Бриллюэна (красный ромб), схематичное изображение законов дисперсии электронов (конусы Дирака). (б) Паттерн фоновонного смещения в точке Γ для графена. Пустые и заполненные кружочки показывают неэквивалентные атомы в подрешетках. Красные стрелочки показывают направления атомных смещений. Серые стрелочки показывают, как фоновонные моды в графене порождает две фоновонные моды в графите. (в) 3 Законы дисперсии (черные линии) для продольных и поперечных акустических и оптических фононов в энергетическом и частотном диапазоне, соответствующем комбинационному рассеянию света. (г) КР спектр для однородного графена (сверху) и для графена, содержащего дефекты в структуре (снизу). Буквами обозначены основные пики [94].

Как показано на рисунке 35 (г) основными пиками в графене являются D, G и 2D моды. Можно видеть, что КР спектр графена значительно изменяется при увеличении степени дефектности структуры. Дефектами, проявляемыми в КР спектре, являются разупорядочения в углеродной решетке, отличные от шестичленных циклы, отсутствующие атомы или атомы примесей. Также значительный вклад в интенсивность данного пика вносят sp^3 -гибридизованные атомы углерода. Анализ интенсивности, полуширины и положения D и G пиков может использоваться для определения среднего расстояния между соседними дефектами согласно следующего уравнения:

$$L_D^2(\text{нм}^2) = (1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (7)$$

где λ_L – длина волны возбуждающего лазера, I_D – интенсивность D моды, I_G – интенсивность G моды КР спектра.

При облучении графена лазерами разной длины волны положение основных пиков будет смещаться в сторону меньших значений волновых чисел при увеличении длины волны возбуждающего излучения (рисунок 36 (г)).

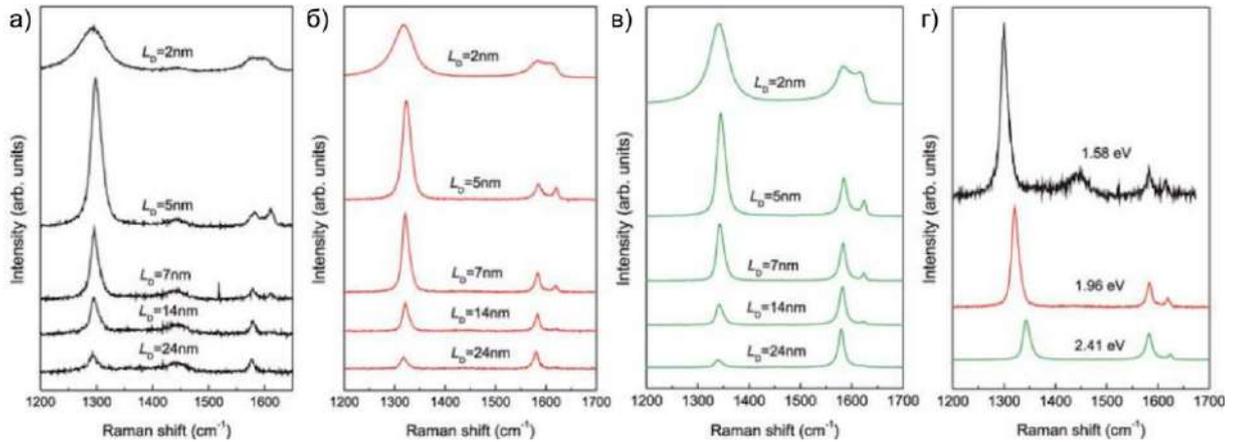


Рисунок 36. (а-в) КР спектры графена, полученные для образцов с различным содержанием дефектов в структуре, при облучении лазером с длиной волны $\lambda_L = 785$ нм (а), 632,8 нм (б), 514,5 нм (в). (г) КР спектры, полученные для среднего расстояния между дефектами $L_D = 7$ нм [98].

На основании уравнения (7) можно построить график зависимости соотношения I_D/I_G мод от среднего расстояния между дефектами L_D^2 (рисунок 37 (а)) [98]. Важно отметить, что одному и тому же соотношению I_D/I_G соответствует два значения L_D^2 . Данный эффект связан с различной зависимостью интенсивности D и G мод от плотности дефектов в структуре оксида графена (рисунок 37 (г, д)) [99]. Чтобы понять какому значению L_D^2 соответствует значение I_D/I_G нужно посмотреть на форму 2D моды и определить её полуширину (Γ_{2D} , рисунок 37 (в, е)) [100]. Чем меньше интенсивность 2D моды и чем больше её полуширина, тем меньше среднее расстояние между дефектами (выше концентрация дефектов). Интенсивность 2D моды крайне чувствительна к количеству дефектов в структуре. На рисунке 37 (б) видно, как сильно изменяется пик 2D моды при увеличении концентрации дефектов от 0,005% до 0,77% (снизу-вверх).

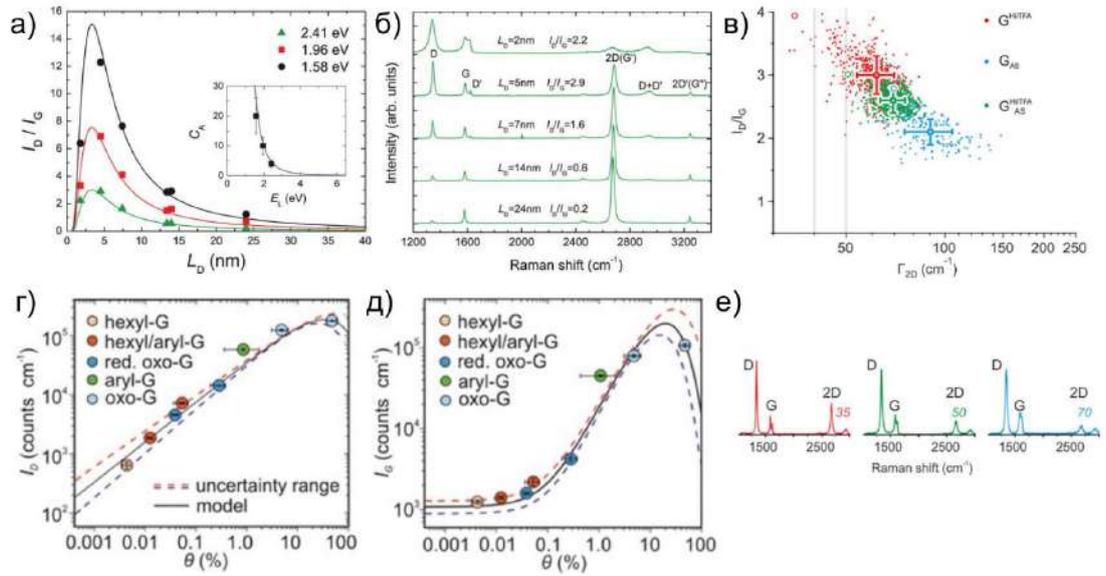


Рисунок 37. (а) Зависимость отношения I_D/I_G от среднего расстояния между дефектами L_D^2 . (б) КР спектры графена с разной степенью дефектности структуры [98]. (в) Зависимость отношения I_D/I_G от полуширины 2D моды (Γ_{2D}) [99]. (г-д) Зависимость интенсивности D и G мод от количества дефектов в структуре графенового листа. (е) Примеры КР спектров, полученные для выделенных цветом областей на графике (в) [100].

В случае оксида графена спектроскопия комбинационного рассеяния света является крайне неинформативным методом исследования. Это связано с тем, что структура оксида графена крайне дефектна по сравнению со структурой обычного графена. В качестве основных дефектов выступают sp^3 -гибридные атомы углерода, связанные с функциональными группами, а также дефекты в углеродном скелете (рисунок 16, 17, 38 (а, б)) [73], [101].

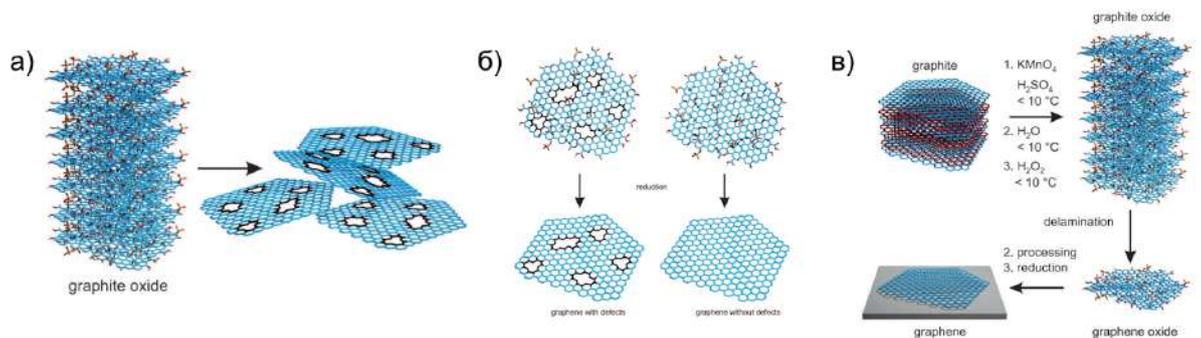


Рисунок 38. (а) Структура трГО, полученного по стандартному протоколу метода Хаммерса. (б) Процесс химического восстановления ОГ-Х, полученного по стандартному протоколу метода Хаммерса (слева) и модифицированному («холодному») методу Хаммерса. (в) Схема синтеза бездефектного ОГ-Х при температурах $\sim 5-10^\circ\text{C}$ [101].

В результате высокой степени дефектности структуры оксида графена и его восстановленной формы (трОГ) спектры КР практически не отличаются друг от друга. На рисунке 39 (а)

представлены КР спектры для ОГ-Х разной степени окисленности. Видно, что спектры оксидов графена независимо от степени окисленности структуры практически не отличаются друг от друга. При этом все три моды D, G и 2D сильно уширены. Низкая интенсивность 2D моды также свидетельствует о наличии большого количества структурных дефектов. Схожая картина наблюдается и при сравнении ОГ-Х и его восстановленной формы (рисунок 39 (б)). Видно, что спектры обеих форм оксида графена практически не отличаются друг от друга. Можно сказать, что уже в процессе синтеза в структуре оксида графена образуется критическое количество дефектов, приводящее все КР спектры к одному знаменателю.

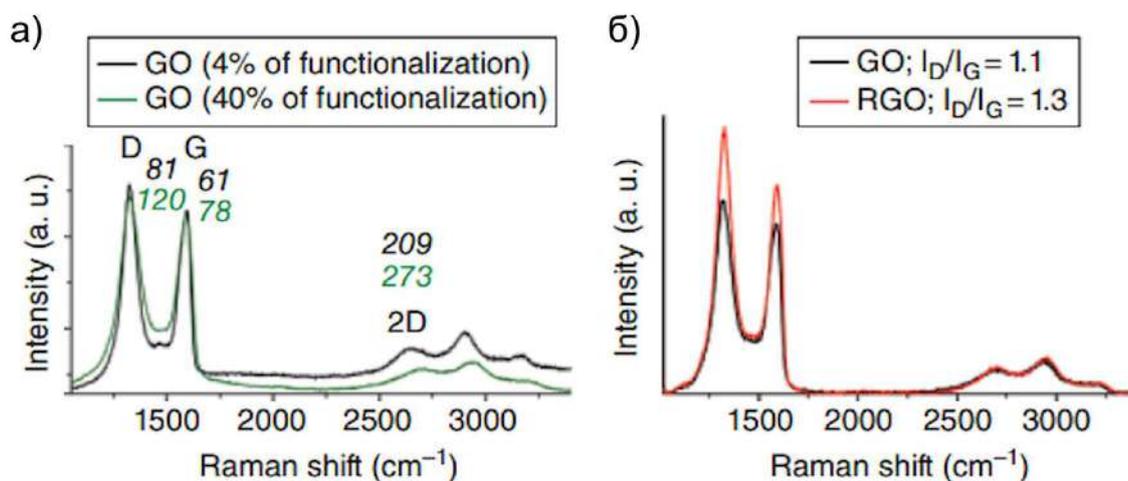


Рисунок 39. (а) КР спектры оксидов графена с разной степенью окисленности структуры. (б) КР спектры оксида графена до и после его термического восстановления [73].

В работе [60] С. Эйглер предложил модификацию метода Хаммерса для получения суспензий оксида графена с минимально поврежденной углеродной сеткой (рисунок 38 (в)). Для этого было предложено проводить все стадии окисления, разбавления и отчистки при низких температурах (~ 5-10 °С). Это предотвращает излишнее окисление поверхности, создавая минимальное количество дефектов.

Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет быстро и детально исследовать структуру углеродных материалов; ограниченно применима для химически восстановленного оксида графена, полученного при низких температурах; полностью непригодна для исследования оксида графена и его термически восстановленной формы. Тем не менее, данное обстоятельство никак не мешает авторам различных исследований [90], [102], [103], [104], [105] анализировать КР спектры оксида графена и делать из этого определенные выводы, порой диаметрально противоположные с реальностью.

1.6. Восстановление оксида графена

Как уже упоминалось ранее материал «очищенный» от большинства поверхностных групп с соотношением C/O > 3 называют вОГ. Изначально процесс восстановления оксида графена рассматривался исследователями как простой и промышленный способ получения графена [106]. Однако, материал, полученный таким способом, значительно уступал по своим проводящим свойствам чистому графену (таблица 1) [73].

Таблица 1. Эффективность термохимического восстановления оксида графена [73].

Восстановитель		ОГ	N ₂ H ₄	NaBH ₄	HI	Графен
Соотношение C/O		2,0-2,7	8,1-12,4	8,6	>12	>50
Проводимость (См·м ⁻¹) ¹⁾	Восстановление при комнатной температуре	1 x 10 ⁻⁴ – 1 x 10 ⁻²	1,7 x 10 ² – 7,2 x 10 ³	4,5 x 10 ² – 9,2 x 10 ²	-	8,3 x 10 ⁴ – 1,6 x 10 ⁷
	Восстановление и пост обработка при 100-250 °С		1,2 x 10 ⁴ – 1,6 x 10 ⁴	-	3 x 10 ²	
	Пост обработка при 500-1100 °С		2,1 x 10 ⁴	2 x 10 ⁴	3 x 10 ⁴	

Такое различие (несколько порядков) в проводимости вызвано тем, что углеродная структура в восстановленном оксиде графена содержит значительное количество дефектов. В разделе 1.5.6. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света* было показано, что значительное количество дефектов в углеродной структуре образуется в процессе синтеза, в результате удаления части углерода в виде CO₂. Кроме того, при восстановлении оксида графена, особенно термическим способом, в структуре дополнительно образуется огромное количество дефектов (рисунок 16 (б)) в результате отрыва атомов углерода в виде CO и CO₂. Дополнительным фактором, препятствующим восстановлению графеновой структуры в процессе химического восстановления, является то, что в структуре остается значительное количество карбонильных фрагментов, расположенных на краях дефектов (см. раздел 1.4.2. *Динамическая структурная модель*). Для увеличения эффективности процесса восстановления образцы xОГ подвергают дополнительному отжигу при высоких температурах, чаще всего в восстановительной атмосфере смеси H₂/Ar [46]. В результате удаётся увеличить проводимость на один-два порядка из-за значительной перестройки углеродной структуры при повышенных температурах. Ещё одним подходом, увеличивающим качество графеновой сетки, является изменение условий процесса окисления [60]. Несмотря на значительные недостатки вОГ по сравнению с графеном, он находит широкое приме-

нение в различных сферах: основа для электрохимических сенсоров [107], сорбент для радионуклидов [108], [109], компонент электродных материалов для аккумуляторов [110], композиционные материалы [111] и, что наиболее актуально в рамках данной работы, в качестве мембран для очистки воды [112].

1.6.1. Термическое «восстановление»

С точки зрения классических окислительно-восстановительных реакций термин термическое/температурное «восстановление» ОГ не является корректным. Несмотря на то, что соотношение C/O возрастает под воздействием температуры, восстановителя, передающего электроны оксиду графена, в данном процессе не присутствует. Таким образом, вместо термина температурное «восстановление» следует употреблять термически инициируемое разложение или просто термическое разложение ОГ. Тогда становится интуитивно понятным, что непосредственно происходит с ОГ в процессе его нагревания. Методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием была предпринята попытка исследования эволюция химической структуры оксида графена в температурном интервале от 60°C до 650°C (рисунок 40) [113]. На рисунке 40 представлен ИК спектр образца ОГ-Х, нанесенного на кремниевую подложку.

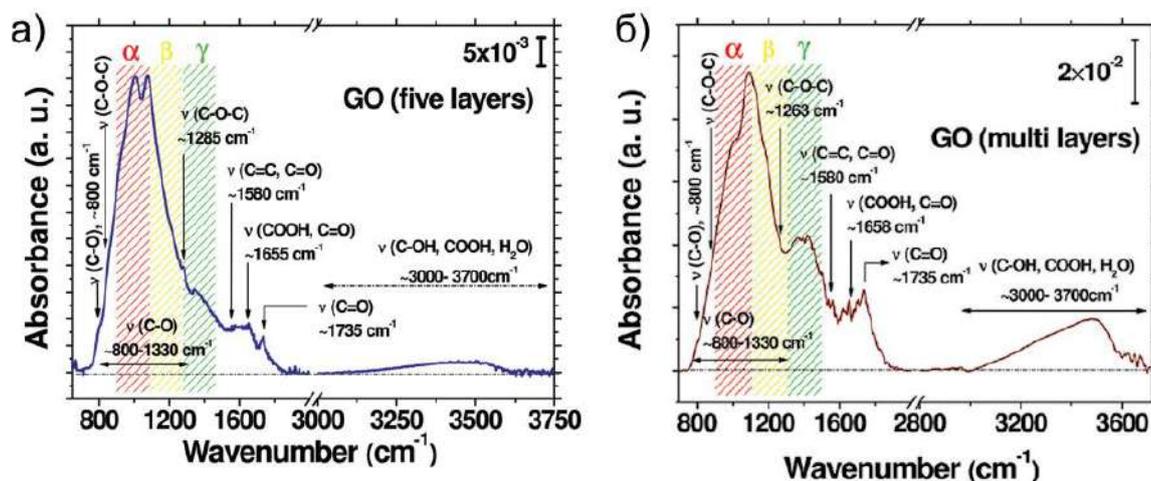


Рисунок 40. Спектр поглощения оксида графена, снятый при комнатной температуре для тонкой (а) и толстой (б) плёнки. На графике указаны колебательные моды основных функциональных групп. Область отпечатков пальцев разделена на три участка перекрывающихся колебаний [113].

Следует сразу отметить, что форма ИК спектра поглощения разительно отличается от опубликованных другими авторами (рисунок 31-32) [62], [63], [69], [78], [86], [88]. Интенсивность поглощения в областях I и II (рисунок 30) значительно больше, чем интенсивность поглощения молекул воды в области III. Можно предположить, что в исследуемом образце содержится крайне мало воды, однако как было показано в работе [88] полностью убрать сорбированную воду не удастся даже через месяц после выдерживания над осушителем, к тому же в структуре

оксида графена присутствует значительное количество гидроксильных групп, которые должны давать интенсивный сигнал в области 3400-3600 cm^{-1} . По всей видимости, в представленных ИК спектрах имеет место существенный вклад подложки, интенсивное поглощение которой приходится на область отпечатков пальцев - 850-1300 cm^{-1} [114], [115], [116]. Присутствие в спектре полосы поглощения подложки значительно затрудняет сравнительный анализ. Для «корректной» обработки спектров и наглядности эволюции структуры при нагревании авторы приводили разностные ИК спектры: из каждого последующего спектра, снятого при более высокой температуре, вычитали предыдущий. Разностные ИК спектры в низкотемпературном (60 °С – 250 °С) и среднетемпературном (250 °С – 650 °С) диапазонах представлены на рисунке 41 (а) и (б) соответственно.

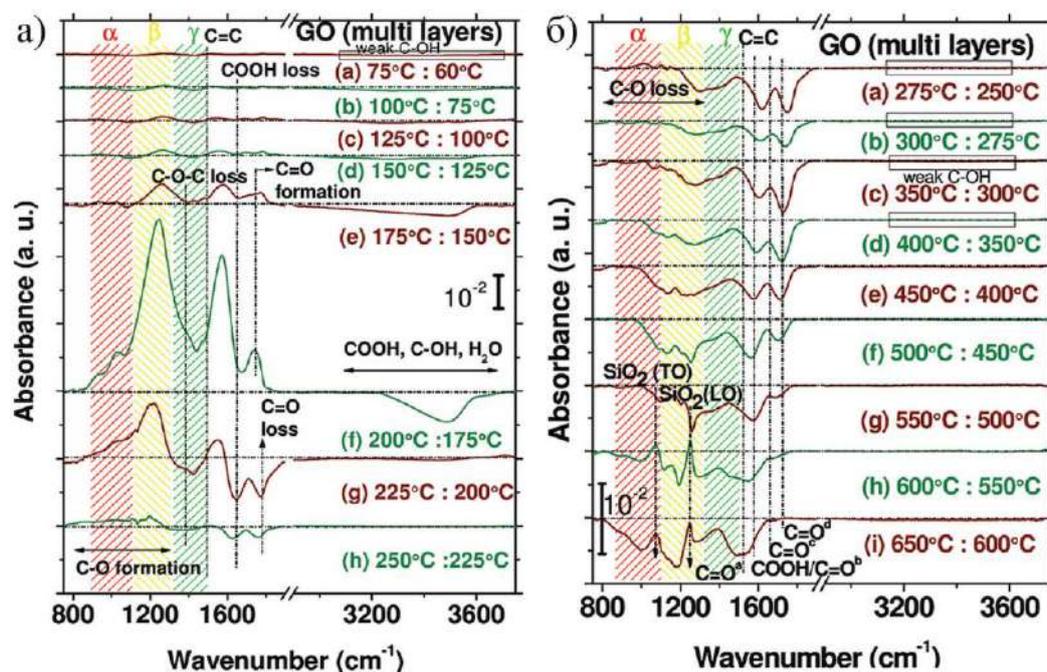


Рисунок 41. Разностные ИК спектры пропускания оксида графена, полученные при а) низких и б) средних температурах. Отрицательные интенсивности пиков ниже базовой линии (черные пунктирные линии) показывают разложение, а положительные пики над ней – образование функциональных групп. Область отпечатков пальцев разделена на три участка перекрывающихся колебаний [113].

Представленные авторами описания пиков поглощения, как и сами ИК спектры выглядят крайне сомнительно. Во-первых, не совсем ясно чем руководствовались авторы, выделяя отдельные полосы поглощения (1658 cm^{-1} и 1735 cm^{-1}) для связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильной и карбоксильной группе. Ни в одной из представленных соискателем работ такого рода разделения не происходит. По всей видимости, авторы перепутали данный пик (1658 cm^{-1}) с деформационными колебаниями молекул воды, присутствующих в структуре ОГ-Х в большом количестве [78], [88]. Во-вторых, положение полосы поглощения при ~ 1260 был ошибочно приписано к колебаниям эпоксидной

группы. Интересно, что на рисунке 41 (а) положение эпоксидной группы находится уже при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$. Из работ *Т. Жабо* и *А. Димиева* известно, что полоса поглощения при $\sim 1220 \text{ см}^{-1}$ относится к симметричному растяжению S=O связи, а полоса поглощения при $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям воды. Иронично, что на рисунке 40 (а) имеется прямое тому подтверждение: уменьшение интенсивности широкого пика при $\sim 3000\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$ закономерно приводит к уменьшению интенсивности пика при $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$. Колебания эпоксидной и гидроксильной групп располагаются на 990 см^{-1} и 1100 см^{-1} соответственно (см. раздел 1.5.4. *Инфракрасная спектроскопия*).

На графиках 41 (а, б) показано изменение интенсивностей соответствующих пиков при указанных температурах. Интенсивности, располагающиеся выше черной пунктирной линии, свидетельствуют о «формировании» функциональных групп, а интенсивности, располагающиеся ниже черной линии – о разложении. В процессе термического «восстановления» оксида графена происходит значительное выделение CO и CO₂, что свидетельствует о разрушении углеродного скелета и удалении кислорода из структуры. Утверждение о «формировании» новых функциональных групп выглядит крайне абсурдным, особенно для температурного интервала 125 °C – 200 °C, на который приходится существенная потеря массы и интенсивное выделение CO₂ (см. раздел 1.5.1. *Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией*).

Несмотря на явные проблемы, работа [113] отлично иллюстрирует тот факт, что при анализе химической структуры оксида графена требуется его всесторонняя характеристика, а также достоверное описание ИК спектров. Кроме этого, использование разностных ИК спектров для определения температур, при которых происходит значительное изменение химической структуры оксида графена, является весьма удобным подходом.

Непосредственную устойчивость углеродного скелета оксида графена в процессе его термического нагревания исследовалась авторами работы [117] с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света. В своей работе они проводили сравнение двух ОГ, полученных при разных температурах [60]. Полученные суспензии наносились на кремниевую подложку методом *Ленгмюра-Блоджетт*, затем пленки отжигались при соответствующих температурах и химически восстанавливались в парах йодоводородной и трифторуксусной кислот. Спектры комбинационного рассеяния света, снятые с соответствующих образцов представлены на рисунке 42.

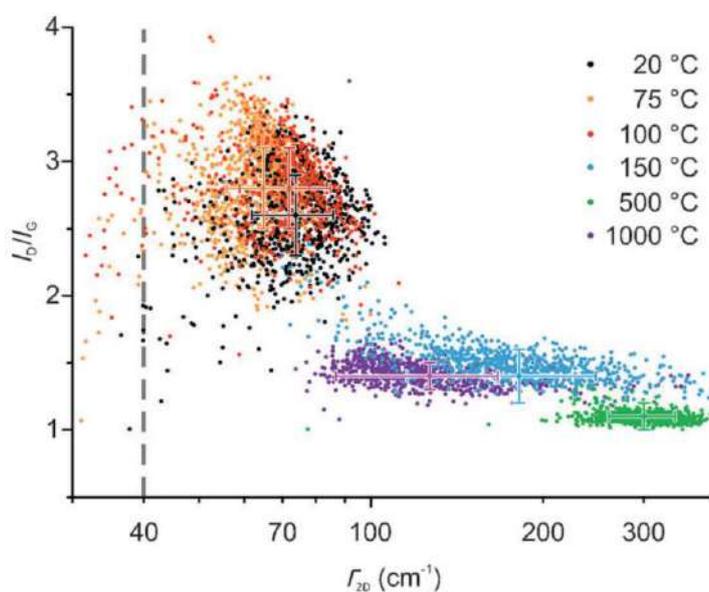
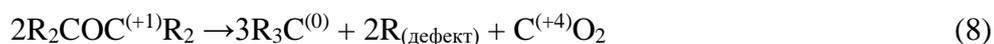


Рисунок 42. График зависимости I_D/I_G мод от полуширины 2D моды (Γ_{2D}) для отожжённых и впоследствии химически восстановленных пленок бездефектного оксида графена при 20, 75, 100 и 150 °С и просто отожжённых при 500 и 1000 °С ОГ [117].

Анализируя полученные зависимости авторы пришли к следующим выводам: 1) углеродная сетка бездефектного ОГ-Х обладает значительной устойчивостью к нагреванию вплоть до температур порядка 100 °С; 2) при температуре отжига 150 °С углеродная сетка претерпевает значительные изменения, в результате чего образуется большое количество точечных дефектов; 3) образцы отожжённые при 1000 °С Обладают более однородной структурой, нежели отожжённые при 500°С. Это может быть связано с эффектом перестройки углеродной структуры при повышенных температурах [46]. Выделение CO_2 в процессе термического разложения (90 – 160 °С) также было детектировано методом ИК спектроскопии. Структура классического Х-ОГ обладала значительно меньшей устойчивостью к нагреванию, и образование CO_2 наблюдалось уже при 50 °С.

Предположительный механизм диспропорционирования может быть рассмотрен на примере разложения эпоксидных групп до образования моно и диоксида углерода [73]:



В случае гидроксильных групп можно записать аналогичные уравнения, только в качестве дополнительного продукта разложения будут присутствовать молекулы воды.

Таким образом, при температурном воздействии на оксид графена происходит его разложение с разрушением углеродной сетки. Образующиеся многочисленные дефекты значительно ухудшают проводящие свойства конечного материала [118]. Это заключение также справедливо и для других физических методов восстановления (облучение светом/лазером [44], [119], микро-

волновое воздействие [120]). Одним из эффективных способов «залечивания» дефектов, образовавшихся в структуре, является отжиг трОГ при сверхвысоких температурах в восстановительной/инертной атмосфере или в высоком вакууме. Эффективность физических методов восстановления оксида графена указана в таблице 2.

1.6.2. Химическое восстановление

Восстановление оксида графена в классическом понимании было продемонстрировано ещё в 1919 году *Кольшутером* и *Хенни* [121]. В качестве восстановителя они использовали хлорид меди (I) и сульфат железа (II). В результате наблюдали образование черного, графитоподобного материала. Популярное сегодня восстановление с использованием гидразина было впервые продемонстрировано *Хоффманом* в 1934 году [30]. К настоящему моменту успешно исследовано огромное количество восстановителей, позволяющее получить хОГ высокого качества. Восстановление было успешно продемонстрировано с применением боргидридов [46], [122], [123], галлогенводородов [47], [124], [125], диоксида тиомочевина [126], металлами в кислой среде [127]. Несмотря на широкий спектр стратегий химического восстановления, большая часть механизмов восстановления до сих пор остается неизвестной. В настоящий момент восстановление ОГ с использованием химических реагентов условно разделяют на две категории: с *изученным* (I) и *предположительным* (II) механизмами восстановления. Восстановители, относящиеся к категории *изученных*, представляют собой хорошо изученные вещества, традиционно применяемые в органической химии и реагирующие с кислородными функциональными группами специфическим образом (напр. гидриды металлов реагируют с карбонильными фрагментами). С другой стороны, группа восстановителей с *предположительным* механизмом восстановления, которые не так широко используются для удаления кислородных групп [128].

К хорошо *изученным* механизмам, например, относится восстановление карбонильной группы боргидридом натрия или восстановление эпоксидов и гидроксидов йодоводородом по реакции нуклеофильного замещения (рисунок 43).

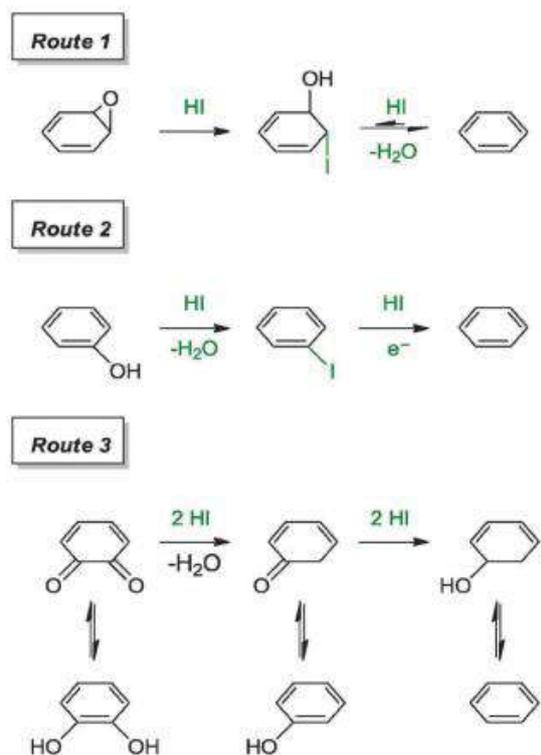


Рисунок 43. Механизм восстановления эпоксидных, гидроксильных и кетонных групп смесью йодоводородной и уксусной кислот [128].

К группе восстановителей с *предполагаемым* механизмом восстановления относится восстановление эпоксидной группы гидразином (рисунок 44).

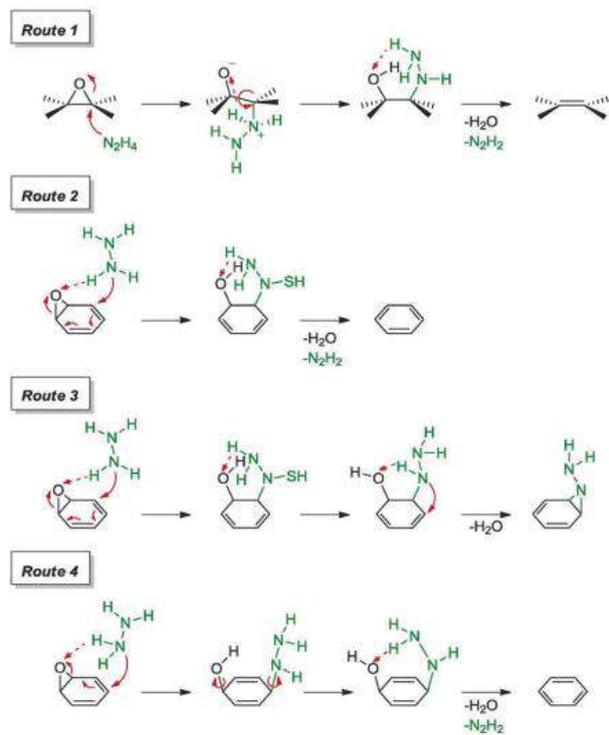


Рисунок 44. *Предположительный* механизм восстановления эпоксидной группы под действием гидразина [128].

Учитывая огромное количество используемых восстановителей, для большего удобства они по аналогии с физическими методами исследования были сведены в таблицу 2. При анализе сводной таблицы можно заметить, что химические методы восстановления не являются самыми эффективными, а получаемый таким способом восстановленный оксид графена содержит в своей структуре значительное количество дефектов, образовавшихся на стадии синтеза оксида графена. Химические методы восстановления позволяют эффективно удалять эпоксидные и гидроксильные группы без повреждения углеродного скелета. В результате, для получения материала с высокой электропроводностью весьма эффективным является комбинирование методов химического и термического восстановления. На первом этапе ОГ восстанавливается до хОГ, без образования дополнительных дефектов. На втором этапе высокотемпературный отжиг удаляет оставшиеся в структуре атомы кислорода и перестраивает углеродную сетку, восстанавливая графеновую структуру. На рисунке 45 изображен результат такого комбинированного подхода на примере получения нанолент высокого качества [73].

Спектр C1s окисленных нанолент содержит интенсивную компоненту при 287 эВ, что соответствует углероду, связанному с эпоксидной или гидроксильной группой. После восстановления гидразином данная компонента практически полностью пропадает, при этом проводимость возрастает на несколько порядков. Отжиг в восстановительной атмосфере при 900 °С приводит к увеличению проводимости ещё на три - четыре порядка, а компонента при 287 эВ полностью пропадает из РФЭС спектра.

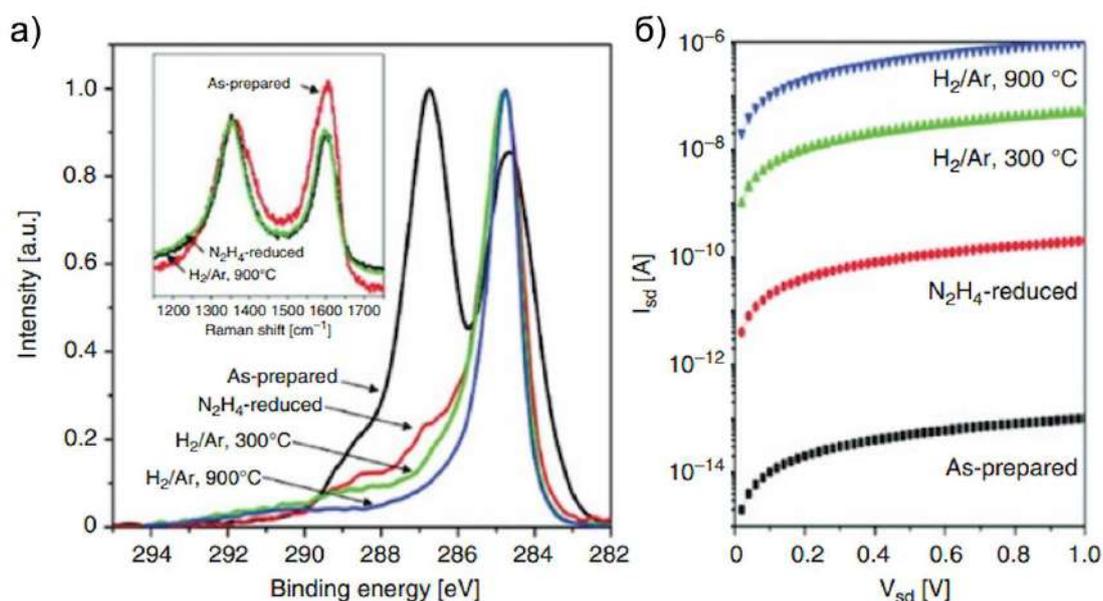


Рисунок 45. (а) РФЭС спектр окисленных нанолент (черный); нанолент, восстановленных гидразином (красный); нанолент отожженных в восстановительной атмосфере (зеленый и синий). (б) Логарифмические координаты зависимости силы тока от напряжения для нанолент разной степени восстановленности [73].

1.6.3. Электрохимическое восстановление

Электрохимическое восстановление является многообещающим экологичным подходом к созданию эЛОГ без использования химических реагентов и высоких температур. Сам процесс осуществляется в специальной электрохимической ячейке в результате приложения потенциала, который и запускает процесс восстановления, где в качестве восстановителя выступают электроны:



Различают два способа электрохимического восстановления (рисунок 4б): а) напрямую из буферного раствора [129] и б) с предварительным формированием на поверхности электрода слоя ОГ [130]. Главным недостатком электрохимического метода восстановления является его «локальность» - восстановление может происходить только на поверхности отрицательно заряженного электрода, а не во всем объеме образца. Таким образом, данный метод может найти применение при изготовлении электродов для аккумуляторов, суперконденсаторов, тонких мембран для водоочистки и топливных элементов [48], [130].

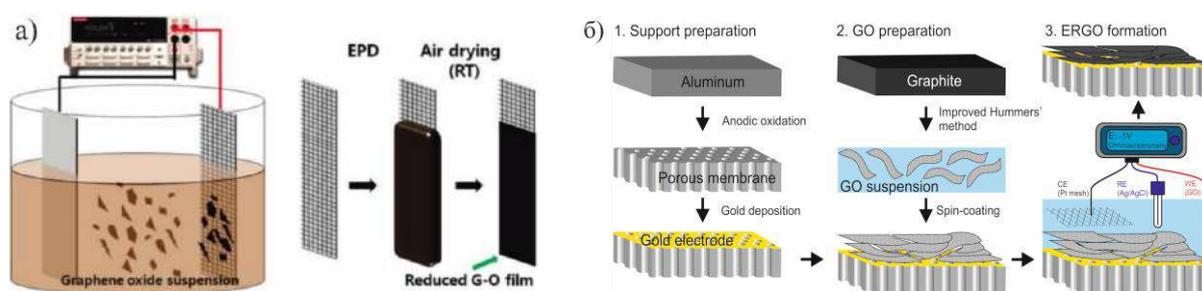


Рисунок 4б. Электрохимическое восстановление ОГ из буферного раствора [129] (а) и сформированного на поверхности анодного оксида алюминия (б) [130].

Таблица 2. Список восстановителей и их эффективность при восстановлении оксида графена.

Восстановитель	Проводимость, См·см ⁻¹	Соотношение С/О	Соотношение I _d /I _G	Источник
Температура (1100 °С)	550	12,5	1,75	[43]
Температура (1000 К)	7	7,84	1,05	[131]
Температура (2000 К)	750	-	-	
Температура (2500 К)	2650	-	-	
Температура (3000 К)	6300	130,6	0,1	
Температура (1100 °С)	1000	7,3	-	[132]
Температура (1100 °С)	550	-	-	[133]
Солнечное излучение	1,7	3,54	1,02	[44]
Лазерное излучение	256	-	0,89	[119]
Микроволновое излучение (воздух)	2,74	2,75	-	[120]
Микроволновое излучение (воздух)	2,13·10 ⁻⁴	2,05	1,09	
Микроволновое излучение (азот)	100	-	0,87	
(I) Изученный механизм химического восстановления [128]				
NaBH ₄	0,82	4,8	1,91	[46]
NaBH ₄ (+1100 °С в H ₂ /Ar атмосфере)	202	>246	0,82	
NaBH ₄	0,45	8,6	1,7	[122]
NH ₃ BH ₃	193	14,2	1,51	[123]
	203	9,8	1,69	
HI-АсОН	304	15,27	1,1	[124]
HI-TFA	-	12,5	-	[125]
HI	298	12	0,17	[47]
(NH ₂) ₂ CSO ₂ -NH ₃	290	6	1,16	[126]
(II) Предположительный механизм химического восстановления [128]				
N ₂ H ₄	24,2	10,3	-	[134]
Фенилгидразин	209,5	9,51	1,5	[135]
NH ₂ ОН	11,2	9,7	-	[136]

Фенилендиамин	150	7,36	0,65	[137]
Диметилкетоксим	1	6,53	1,09	[138]
Метанол	$3,2 \cdot 10^{-7}$	4,02	1,15	[139]
Этанол	$1,82 \cdot 10^{-4}$	5,92	1,1	
Изопропанол	10,2	6,87	1,25	
Бензиловый спирт	45,7	29,19	1,2	
Витамин С	77	12,5	-	[140]
N ₂ H ₄	99,6	12,5	-	
Пирогаллол	4,9	5,6	-	
NaBH ₄	$0,26 \cdot 10^{-2}$	5	-	
КОН	$0,19 \cdot 10^{-2}$	3,5	-	
N ₂ H ₄	51	11,4	-	[141]
NaHSO ₃	65	7,9	1,22	
Тиомочевина	6,35	5,56	1,25	[142]
Кобальтоцен-TFA	130	-	2,5	[143]
Zn-HCl	150	33,5	1,79	[127]
Электрохимия	143	6,2	-	[129]

Таким образом, восстановление оксида графена является одним из способов модификации химической структуры. Наибольшее распространение получили методы термического и химического восстановления. При температурном «восстановлении» происходит разложение структуры оксида графена, сопровождающееся образованием большого количества дефектов в дополнение к уже присутствующим в структуре. Полученный в результате «восстановления» материал обладает низкой проводимостью по сравнению с графеном. Химические методы восстановления позволяют элиминировать функциональные группы практически без нарушения целостности углеродной структуры. При этом достигаются высокие значения $C/O > 3$ (рисунок 47). Однако полученный хОГ обладает невысокой проводимостью $< 300 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что связано с огромным количеством структурных дефектов, образующихся на стадии синтеза (рисунок 48). Использование термохимического подхода является эффективным способом удаления большей части функциональных групп, а также улучшения однородности графеновых листов в результате перестройки структуры. Тем не менее, для получения однородных графеновых покрытий с минимальным содержанием дефектов требуется использование специального синтетического протокола, позволяющего минимизировать повреждение углеродной решетки [60].

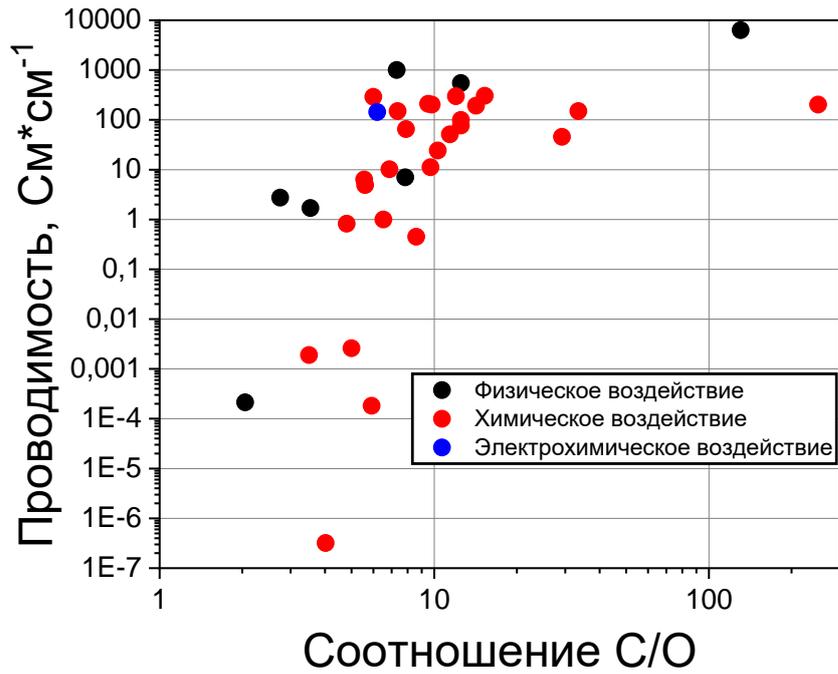


Рисунок 47. Зависимость проницаемости ВОГ от степени окисленности структуры.

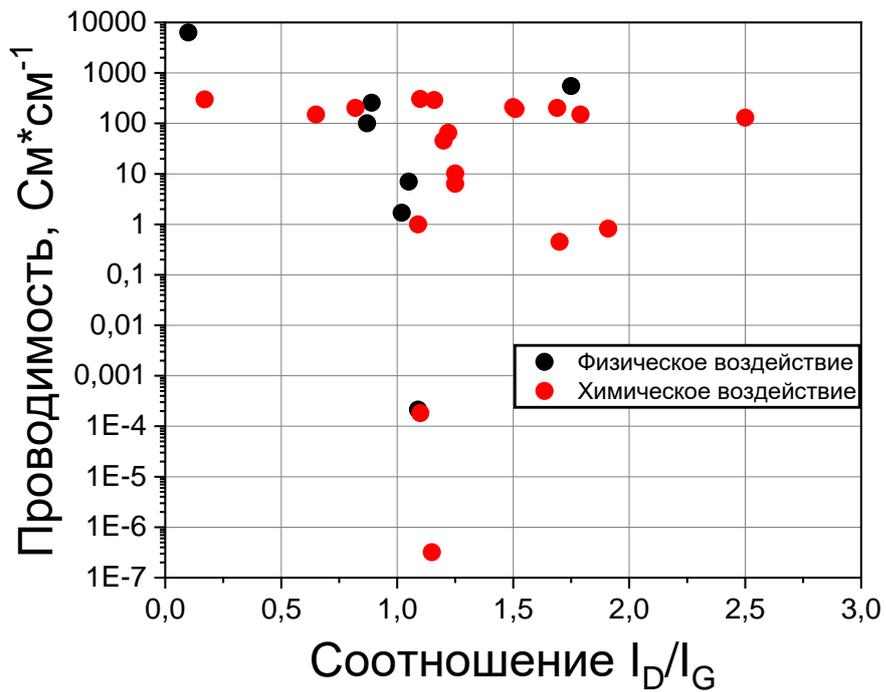


Рисунок 48. Зависимость проницаемости ВОГ от соотношения I_D/I_G .

1.7. Методы формирования селективного слоя

Основными способами формирования селективного слоя мембраны являются фильтрация (вакуумная фильтрация, фильтрация под давлением) или осаждение (осаждение на вращающуюся подложку, распыление, накапывание-высыхание, окунание-высыхание, электрохимическое осаждение) суспензии на твердую пористую подложку [129], [144]. В качестве подложек могут использоваться любые пористые материалы, обладающие хорошей адгезией с оксидом графена. По своей сути формирование мембраны состоит из двух этапов: 1) переноса водной суспензии ОГ на подложку и 2) удаление избыточного растворителя из пространства между нанолитами под внешним воздействием (давление, испарение, электрический потенциал, центробежная сила). В зависимости от скорости и способа удаления растворителя образуются селективные слои с различной архитектурой (ориентацией нанолитов друг относительно друга). Эффективность разделения мембраны во многом определяется конечной ориентацией нанолитов друг относительно друга в сформированном покрытии. Чем ниже степень разупорядочения нанолитов, тем выше эффективность селективного слоя (рисунок 49) [145].

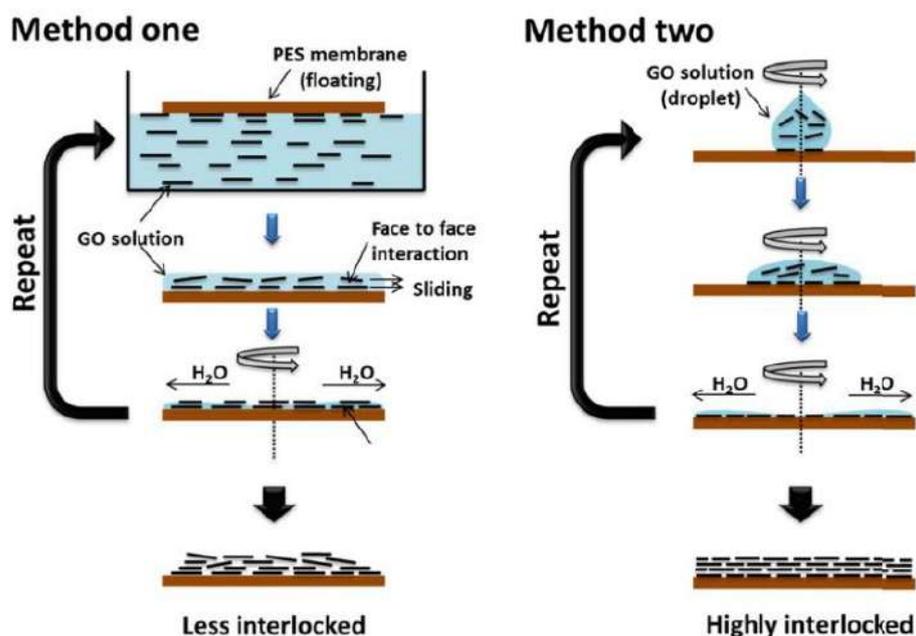


Рисунок 49. Схематическое представление двух методов формирования селективных слоев с различной архитектурой [145].

Ниже будут подробно рассмотрены основные методы формирования мембранных материалов на основе оксида графена.

1.7.1. Вакуумная фильтрация

Среди используемых методов нанесения вакуумная фильтрация является одним из наиболее распространенных методов. Поскольку позволяет весьма просто формировать плёнки в весьма большом интервале толщин (от нескольких нм [90], до микронных покрытий [102]), путем

изменения концентрации осаждаемой суспензии [146]. В своей основе метод представляет собой просасывание водной суспензии ОГ через пористую подложку в градиенте давления (атмосфера-вакуум). Несмотря на свою простоту и высокое качество тонких покрытий, метод вакуумной фильтрации по эффективности формирования толстых мембран ($> 200 - 300$ нм) уступает методу фильтрации под давлением. Это связано с тем, что процесс формирования селективного слоя значительной толщины происходит в несколько этапов, различающихся по микроструктуре [147]. На рисунке 50 представлен процесс формирования мембранного покрытия толщиной > 2 мкм, и происходящие при этом изменения микроструктуры [148].

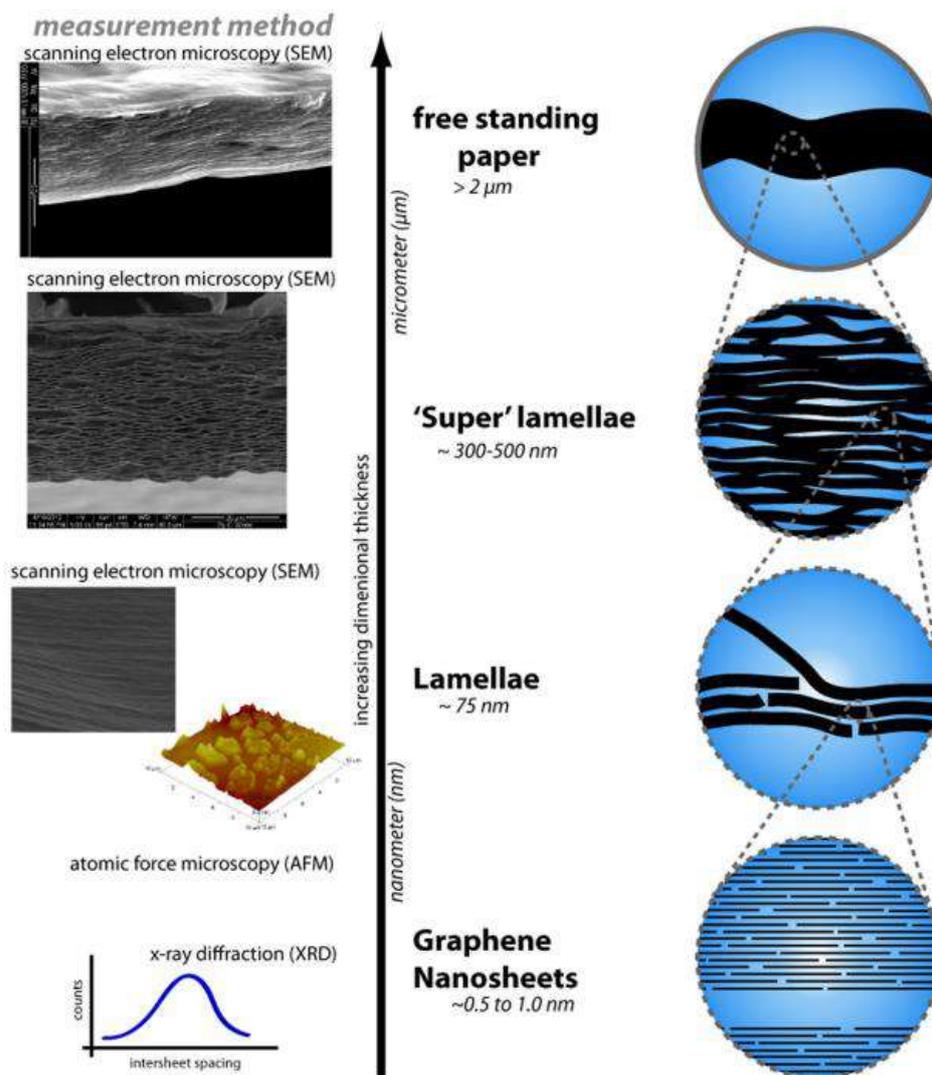


Рисунок 50. Иерархическая структура бумаги из оксида графена, представленная от микронных размеров до отдельных нанолистов [148].

На первом этапе $\sim 50-100$ нм происходит образование однородной ламели, внутри которой нанолисты ориентированы параллельно друг к другу. Внутри такой ламели располагается порядка 100-120 нанолистов. Затем образование селективного слоя происходит уже непосредственно из самих ламелей, которые укладываются друг относительно друга под действием при-

ложенной силы. Учитывая такую иерархическую структуру, становится понятно, что параллельная ориентация ламелей друг относительно друга в значительной степени зависит от приложенной к ним силы в перпендикулярном направлении плоскости листа. Максимальное давление (движущую силу), которое может создать метод вакуумной фильтрации не превышает 1 атмосферы, что значительно меньше, чем в случае фильтрации под давлением [149]. Тем не менее данный метод отлично зарекомендовал себя при формировании тонких (< 200 нм) селективных слоев.

Так в работе [150] авторы использовали мембраны на основе ОГ, полученные с использованием метода вакуумной фильтрации. Варьируя содержание оксида графена в осаждаемой смеси, удалось получить мембраны в широком интервале толщин ($\sim 30 - 1400$ нм). В результате поток воды через мембрану изменялся от $14,3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ до $7,37 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для тонкой и толстой мембран соответственно. Авторы другой работы [151] использовали очень тонкие (~ 10 нм) толщиной мембраны для нанофильтрации органических растворителей. Малая толщина селективного слоя позволяла поддерживать высокие скорости транспорта молекул растворителей ($1-10 \text{ Л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$) а большие размеры нанолayers ($10-20$ мкм) способствовали высокому отторжению ($>99,9\%$) растворенных красителей.

1.7.2. Фильтрация под давлением

Метод фильтрации под давлением или метод сборки под давлением схож по своей сути с методом вакуумной фильтрации. Главное различие состоит в максимальном прикладываемом давлении (движущей силе) в процессе формирования мембраны, ограниченное, по сути, мощностью компрессора и прочностью используемой подложки. Метод фильтрации под давлением пригоден для получения однородных селективных слоев в широком диапазоне толщин: от ~ 500 нм до ~ 7000 нм [36], [152].

Наиболее наглядно и детально оба метода формирования селективных слоев (вакуумная фильтрация и фильтрация под давлением) наряду с простым испарением растворителя были рассмотрены в работе [153]. Авторы исследовали эффективность мембран, полученных с использованием различных методов нанесения, в процессе первапорационного опреснения смеси бутанола-1 с водой в соотношении 90:10 мас. %. На рисунке 51 представлены микрофотографии мембран, полученный в растровый и просвечивающий электронные микроскопы.

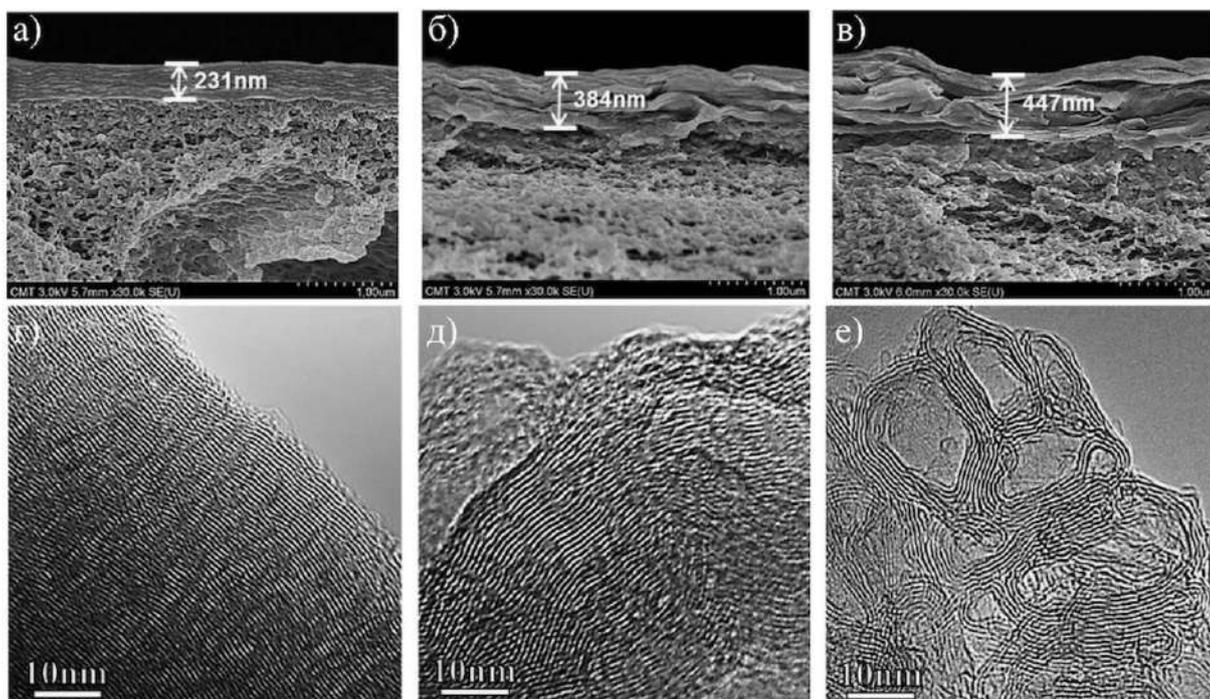


Рисунок 51. РЭМ и ПЭМ изображения селективного слоя ОГ на подложке из полиакрилонитрила, полученного фильтрацией под давлением (а, г), вакуумной фильтрацией (б, д), высушиванием суспензии на воздухе (в, е) [153].

На изображениях скола мембран видно, что селективный слой, полученный методом фильтрации под давлением, обладает наибольшей упорядоченностью структуры. Об этом свидетельствует отсутствие складок и отдельных ламелей, а также различная толщина мембран (формирование селективного слоя проводилось из одинакового объема суспензий). Изображения просвечивающей электронной микроскопии показывают, что мембрана, полученная фильтрацией под давлением, обладает высокоупорядоченной планарной структурой, в отличие от методов вакуумной фильтрации (значительное разупорядочение) и простого испарения суспензии (хаотичная ориентация).

Микроструктура полученных мембран дополнительно исследовалась при помощи дифракции рентгеновского излучения (рисунок 52). Мембрана, полученная методом фильтрации под давлением, демонстрирует меньшее межплоскостное расстояние и ширину дифракционного пика. Следует отметить, что представленные данные, по всей видимости, получены для свеженанесенных мембран. Действительно, мембраны на основе оксида графена в сухом состоянии (выдержанные в атмосфере сухого воздуха) демонстрируют значения межплоскостных расстояний $\sim 7,2-7,5 \text{ \AA}$ [26], [27], [37], [154]. Значительные различия в ширине нанощели свидетельствуют об оставшемся в структуре растворителе.

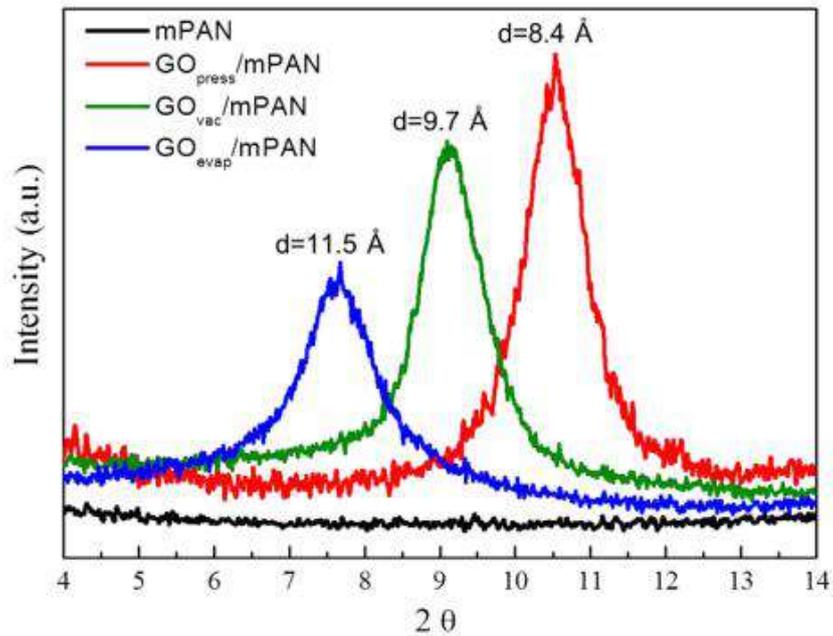


Рисунок 52. Дифракционные картины для мембран, полученных с использованием метода фильтрации под давлением (красная), вакуумной фильтрации (зеленая) и испарением растворителя (синяя) [153].

Наблюдаемые различия в микроструктуре полученных мембран в значительной степени отразились на их транспортных свойствах. Результат первапорационного эксперимента показал, что проницаемость и селективность исследуемых мембран уменьшается в ряду фильтрация под давлением > вакуумная фильтрация > испарение растворителя и составляла $2,54 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, $2,39 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, $0,93 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ и $2241 > 8 > 1,9$ соответственно. Высокая селективность обуславливается значительным различием в кинетических диаметрах молекул воды ($2,7 \text{ \AA}$) и бутанола-1 (5 \AA). Мембрана, полученная под давлением, беспрепятственно пропускает маленькие молекулы воды, блокируя крупные молекулы бутанола-1. Различие в производительности мембран можно объяснить с точки зрения длины диффузного пути [155]:

$$l = \frac{L_{av.}}{4} \cdot \frac{L}{d_{int}}, \quad (11)$$

где $L_{av.}$ – средний латеральный размер листов ОГ; L – толщина селективного слоя мембраны; d_{int} – межслоевое расстояние.

Учитывая, что множитель $\frac{L_{av.}}{4}$ одинаков для всех мембран, различие в длине диффузного пути определяется соотношением $\frac{L}{d_{int}}$, и составляет $275 \cdot 10^3$, $396 \cdot 10^3$ и $389 \cdot 10^3$ для фильтрации под давлением, вакуумной фильтрации и испарения растворителя соответственно.

1.7.3. Метод нанесения на вращающуюся подложку

Метод нанесения на вращающуюся подложку, наряду с вакуумной фильтрацией, является одним из наиболее распространенных методов формирования пленочных покрытий. Селективный слой образуется в результате постепенного нанесения суспензии на вращающуюся подложку. Под действием центробежной силы наночастицы ОГ равномерно распределяются по поверхности, образуя высокоупорядоченную структуру. В процессе вращения подложки излишки суспензии и растворителя удаляются с места нанесения. Данный метод позволяет формировать ультратонкие (в пределах 1-2 ламелей) бездефектные пленки, обладающие высокой селективностью в процессе разделения легких газов (H_2 , He) от тяжелых (N_2 , CO_2) [90].

В публикации [156] авторами было проведено сравнение производительности и селективности ультратонких мембран (~ 20 нм) на основе ОГ, полученных методами нанесения на вращающуюся подложку и вакуумной фильтрацией. Для повышения однородности формирующихся покрытий, авторы предварительно провели сегрегацию наночастиц в полученной суспензии ОГ по размерам. В результате обе мембраны продемонстрировали молекулярно-ситовый механизм разделения, достигнув селективности в паре H_2/CO_2 – 51 и 240 для вакуумной фильтрации и нанесения на вращающуюся подложку соответственно. На рисунке 53 приведена зависимость проницаемости исследуемых мембран от кинетического диаметра молекул.

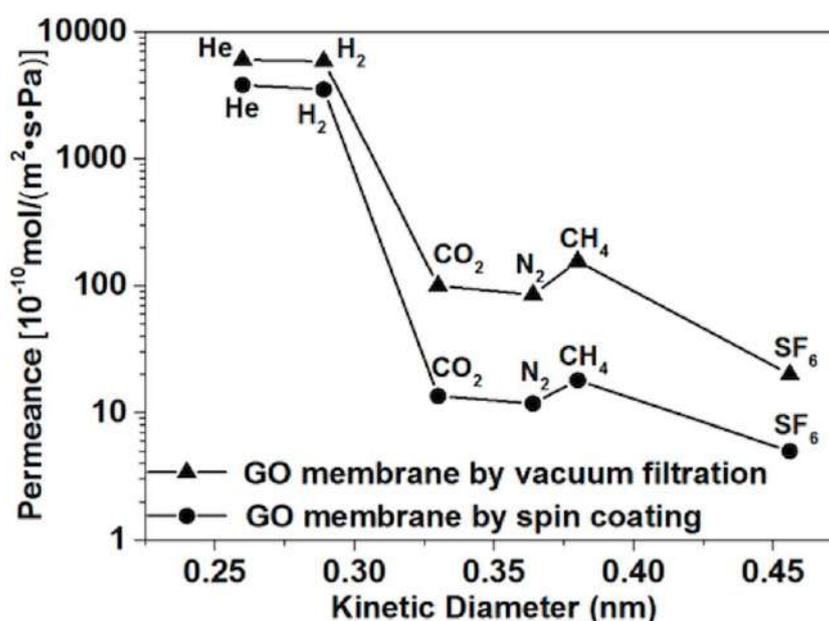


Рисунок 53. Проницаемость мембран по индивидуальным газам, полученных методами вакуумной фильтрации (Δ) и нанесением на вращающуюся подложку (\bullet) [156].

Важно отметить, что при схожей толщине селективного слоя структура, формируемая методом нанесения на вращающуюся подложку, обладает лучшим упорядочением наночастиц, чем

структура, сформированная методом вакуумной фильтрации, что выражается в больших значениях селективности.

1.7.4. Метод распыления суспензии

Данный метод использует аэрозольное распыление суспензии при помощи пистолета-распылителя (аэрографа) на нагретую подложку. В процессе нанесения суспензия ОГ переносится на разогретую подложку в виде аэрозоля. Мелкие капли быстрее испаряются и лучше покрывают поверхность подложки. Данный метод не требователен к геометрии подложки и обладает значительным потенциалом масштабирования.

Для достижения наилучшей однородности формируемого покрытия требуется значительное увеличение скорости испарения суспензии. Этого можно добиться, значительно увеличив температуру подложки, однако при температурах выше 80-100 °С оксид графена подвергается термическому разложению (см. раздел 1.5.1. *Термогравиметрический анализ с масс спектроскопией*), что ухудшает качество селективного слоя. Второй способ – нанесение покрытия из водно-спиртовых смесей, испаряющихся при более низких температурах. В работе [157] было установлено, что водно-этанольная смесь состава 1:1 по массе обладает лучшими характеристиками для формирования селективного слоя. Для изучения транспорта молекул постоянных газов через мембрану были проведены опыты с различным количеством циклов распыления-высушивания. Полученные мембраны демонстрировали Кнудсеновский механизм диффузии, однако наблюдалось аномальное отклонение в проницаемости CO₂. По мере увеличения толщины мембраны селективность в паре H₂/CO₂ значительно возрастает (рисунок 54). Мембрана толщиной 1 мкм демонстрировала селективность в паре H₂/CO₂ ~ 25 и проницаемость по H₂ ~ 24 · 10⁻⁹ моль · Па⁻¹ · м⁻² · с⁻¹.

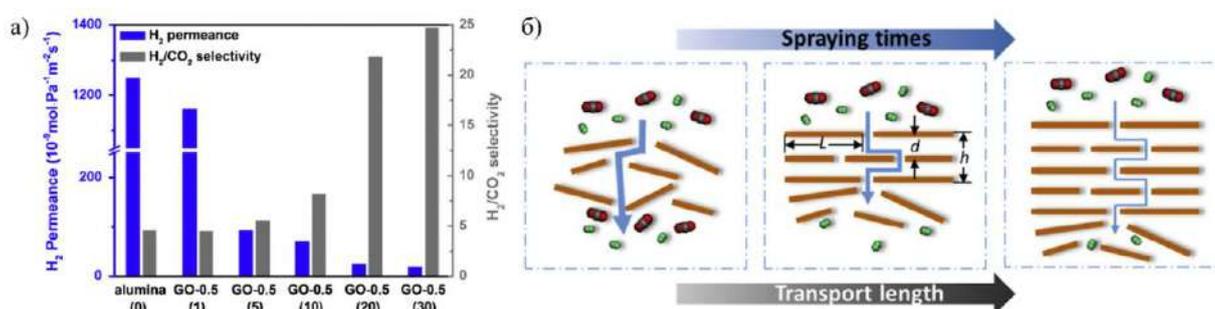


Рисунок 54. Зависимость проницаемости водорода и селективности в паре H₂/CO₂ от количества циклов распыления (толщины селективного слоя) суспензии (а); схематическое изображение транспорта молекул через мембрану в зависимости от её толщины (б) [157].

Основываясь на данных КР спектроскопии ($I_D/I_G = 0.91$), авторы пришли к выводу, что структура оксида графена практически не содержит точечных дефектов ($L_D^2 = 10 - 13,3 \text{ nm}^2$).

Высокую селективность мембран в паре H_2/CO_2 они объясняли специфическим взаимодействием углекислого газа с карбоксильными группами. По их предположению происходила хемосорбция углекислого газа, который выступал в качестве барьера, препятствующего дальнейшему проникновению молекул. Данное объяснение выглядит крайне сомнительным: при корректной интерпретации КР спектров ($I_D/I_G = 0.91$) можно понять, что структура оксида графена наоборот содержит огромное количество структурных дефектов $\sim L_D^2 = 1 - 1,5 \text{ нм}^2$ (см. раздел 1.5.6. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света*). Вероятнее всего некоторая часть молекул CO_2 действительно может вступать в реакцию электрофильного присоединения с отрицательно заряженным графеновым слоем, сорбируясь вблизи многочисленных точечных дефектов, а не на краях наноллистов. В результате происходит частичное экранирование путей транспорта через структурные дефекты, что увеличивает длину диффузного пути, и селективность в паре H_2/CO_2 возрастает при увеличении толщины мембраны. Тем не менее, специфичное отклонение проницаемости CO_2 по сравнению с другими постоянными газами от Кнудсеновского механизма диффузии не наблюдалось в других работах [26], [37].

Авторы работы [158] исследовали транспортные свойства мембран с толщиной селективного слоя $< 500 \text{ нм}$. Используя наноллисты оксида графена огромного латерального размера $\sim 33 \text{ мкм}$, авторам удалось получить тонкие мембраны с максимальной селективностью в паре $\text{H}_2/\text{CO}_2 \sim 43$. Большой размер наноллистов значительно увеличивал длину диффузного пути вдоль поверхности слоя (уравнение (11), L_{av}). В результате, легкие газы (H_2 , He) в основном двигались через точечные дефекты, присутствующие в большом количестве в структуре оксида графена, перпендикулярно плоскости слоя. А тяжёлые газы (CH_4 , N_2 , CO_2), напротив, двигались преимущественно вдоль листов от края до края.

Суммируя все вышесказанное, можно заключить, что для формирования высокоупорядоченных структур, демонстрирующих высокую селективность, подходят методы нанесения на вращающуюся подложку (ультратонкие мембраны $\sim 50\text{-}100 \text{ нм}$) и фильтрация под давлением ($0,5\text{-}7 \text{ мкм}$). Метод вакуумной фильтрации демонстрирует высокие значения селективности при формировании тонких покрытий ($\sim 100\text{-}200 \text{ нм}$). Метод аэрографного распыления суспензии пригоден для формирования селективных слоев в широком диапазоне толщин. Однако микроструктура такой мембраны не упорядочена и для формирования селективных покрытий требуется использование наноллистов с огромным латеральным размером. Остальные методы формирования, не рассмотренные в данной главе, представлены на рисунке 55 [159].

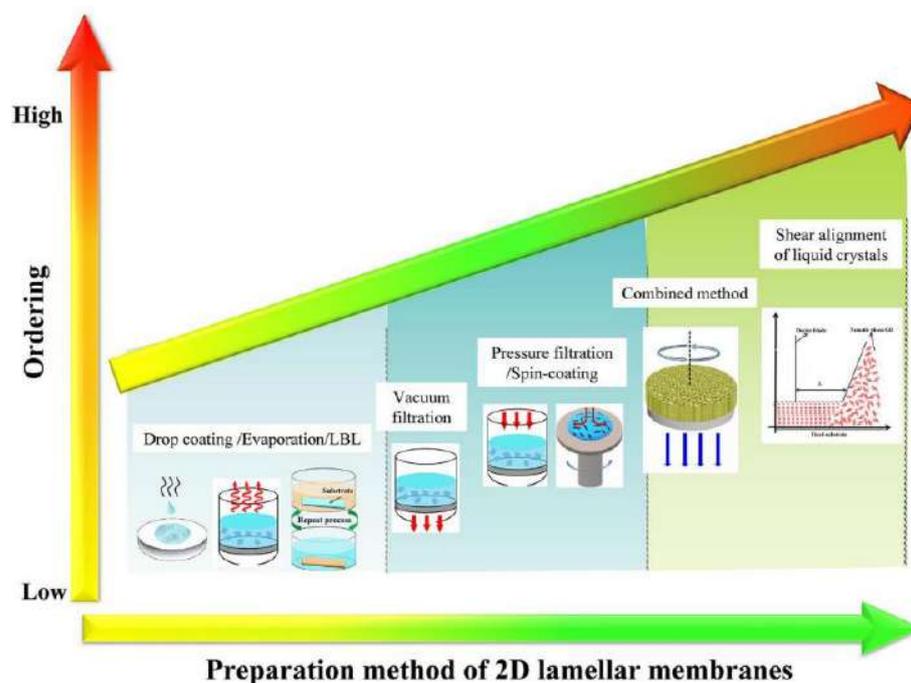


Рисунок 55. Зависимость упорядоченности микроструктуры селективного слоя от метода его формирования [159].

1.8. Сорбционные свойства оксида графена

Высокая сорбционная и катионообменная емкость оксида графена при контакте с водой и растворами солей была отмечена ещё в работах немецких исследователей начала прошлого века [30], [49], [50], [51]. В работе [30] *Хоффман* продемонстрировал, что графитовая кислота, выдержанная в насыщенных водяных парах способна сорбировать до 45 масс. % воды, при этом межплоскостное расстояние изменяется от 6,01 Å до 10,75 Å в сухом и влажном состояниях соответственно. Проницаемость мембран в предположении механизма растворения-диффузии выражается следующим уравнением [155]:

$$F \times l = D \times S, \quad (12)$$

где F – проницаемость мембраны ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), l – толщина селективного слоя мембраны (м), D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), S – коэффициент сорбции ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{Па}^{-1}$).

В работе [160] *М. Коробов* с коллегами показали, что коэффициент диффузии молекул воды в структуре оксида графена близок к коэффициенту самодиффузии молекул воды в жидком состоянии. В свою очередь зависимость сорбции молекул воды от парциального давления водяных паров ($P/P^{o,T}$) имеет экспоненциальный вид, резко увеличиваясь при достижении парциального давления паров воды $P/P^{o,T} > 0,9$. Такое поведение объясняет крайне высокую проницаемость мембран на основе оксида графена при высоких влажностях [13], [26], [27].

Влияние интеркалированных катионов на транспортные свойства мембран на основе оксида графена исследовались в многочисленных работах [29], [33], [154], [161], [162], [163], [164],

[165]. Используя различные подходы, авторы изучали строение, образующихся интеркаляционных соединений. Главной загадкой является расположение катионов между слоями: в зависимости от их пространственного расположения можно объяснить и построить модель транспорта молекул воды в интеркалированных мембранах на основе оксида графена. Для этих целей авторы некоторых работ прибегают к использованию метода молекулярной динамики [29], [160], [164], однако, как будет показано далее, единого мнения по поводу структуры и транспортных свойств мембран, содержащих катионы металлов различного заряда и природы, до сих пор не сформировалось.

1.8.1. Изменение структуры мембраны в процессе сорбции полярных растворителей

Сорбционные свойства оксида графена в полярных растворителях активно исследовались *М. Коробовом* и *А. Талызиным* [32], [160], [166]. В качестве объектов исследования рассматривались объемные порошки ОГ-Б и ОГ-Х, а также полученные из них методом вакуумной фильтрации толстые мембраны. Было показано, что сорбционная емкость у ОГ-Х для всех исследованных растворителей значительно выше, чем у ОГ-Б. При этом наблюдалось значительное изменение сорбционных свойств мембран и порошков оксида графена в зависимости от температуры, достигая своего максимума вблизи точек плавления сорбируемых растворителей (рисунок 56).

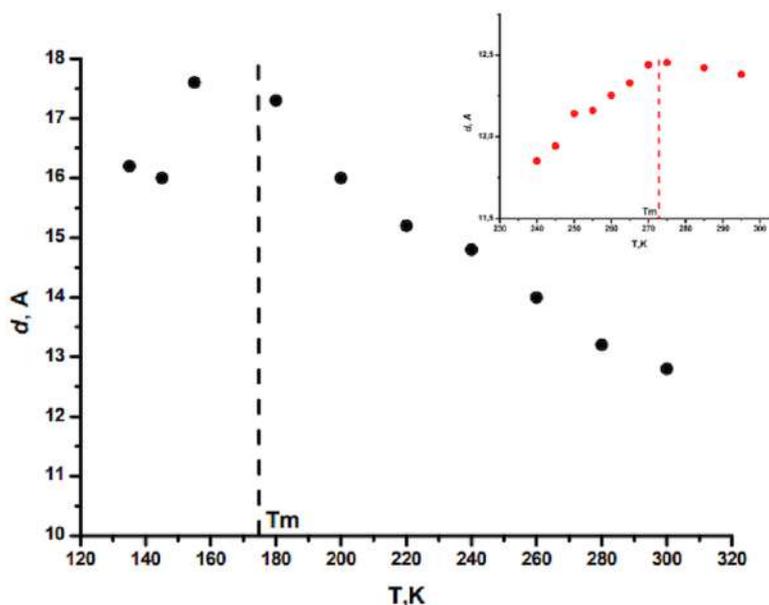


Рисунок 56. Зависимость межплоскостного расстояния для системы ОГ-Х-Метанол от температуры. На врезке представлена такая же зависимость для системы ОГ-Х-Вода [160].

Данную зависимость авторы объясняют с использованием равновесной термодинамики. Равновесие между растворителем, сорбированным в структуру оксида графена, и внешним растворителем при температурах ниже точки плавления растворителя и постоянным давлением описываются следующим образом:

$$\frac{(H_S^{GO}(T,x) - H_S^{0,s}(T))}{\left(\frac{\delta \mu_S^{GO}}{\delta x}\right)_T} = \left(\frac{dx}{dT}\right), \quad (13)$$

где $H_S^{GO}(T, x)$, $H_S^{0,s}(T)$ – парциальные молярные энтальпии сорбированного растворителя и внешнего растворителя, не сорбированного в структуру оксида графена, в твердом состоянии при температуре T соответственно, а $(H_S^{GO}(T, x) - H_S^{0,s}(T))$ – парциальная энтальпия сорбции при температуре T . Производная $\left(\frac{dx}{dT}\right)$ отражает температурную зависимость сорбции и, следовательно, зависимость межплоскостного расстояния (d) от температуры.

Производная $\left(\frac{dx}{dT}\right)$ может поменять свой знак при достижении температуры плавления растворителя из-за изменения агрегатного состояния растворителя, находящегося в равновесии с растворителем, сорбированным оксидом графена. Тогда парциальная молярная энтальпия внешнего растворителя в твердом состоянии изменится на аналогичную в жидком состоянии. Разница между обеими энтальпиями равняется энтальпии плавления растворителя - $\Delta H_{m,S}^0$. Предполагая, что энтальпия сорбции отрицательна для жидких растворителей, энтальпия сорбции твердых растворителей будет положительной в том случае, если

$$|H_S^{GO} - H_S^{0,l}| < \Delta H_{m,S}^0. \quad (14)$$

В результате максимум межплоскостного расстояния при сорбции растворителя в структуру оксида графена достигается при температурах плавления растворителя [160].

Дальнейшее изменение структуры при температурах выше T_m исследовалось в работе [166]. Мембраны, выдерживали в растворах соответствующих n -спиртов (C_4 - C_9) и постепенно нагревали, регистрируя межплоскостное расстояние (рисунок 57 а, б). Структура ОГ-Б с сорбированными молекулами спирта была представлена в виде фазовой диаграммы с областями, соответствующими различным межплоскостным расстояниям (рисунок 57 г). Приблизительный химический состав соединения, образующегося в системе 1-нонанол-ОГ-Б при кристаллизации 1-нонанола, составляет ОГ-Б($CH_3(CH_2)_8OH$)_{0,21} (V) (рисунок 57 г).

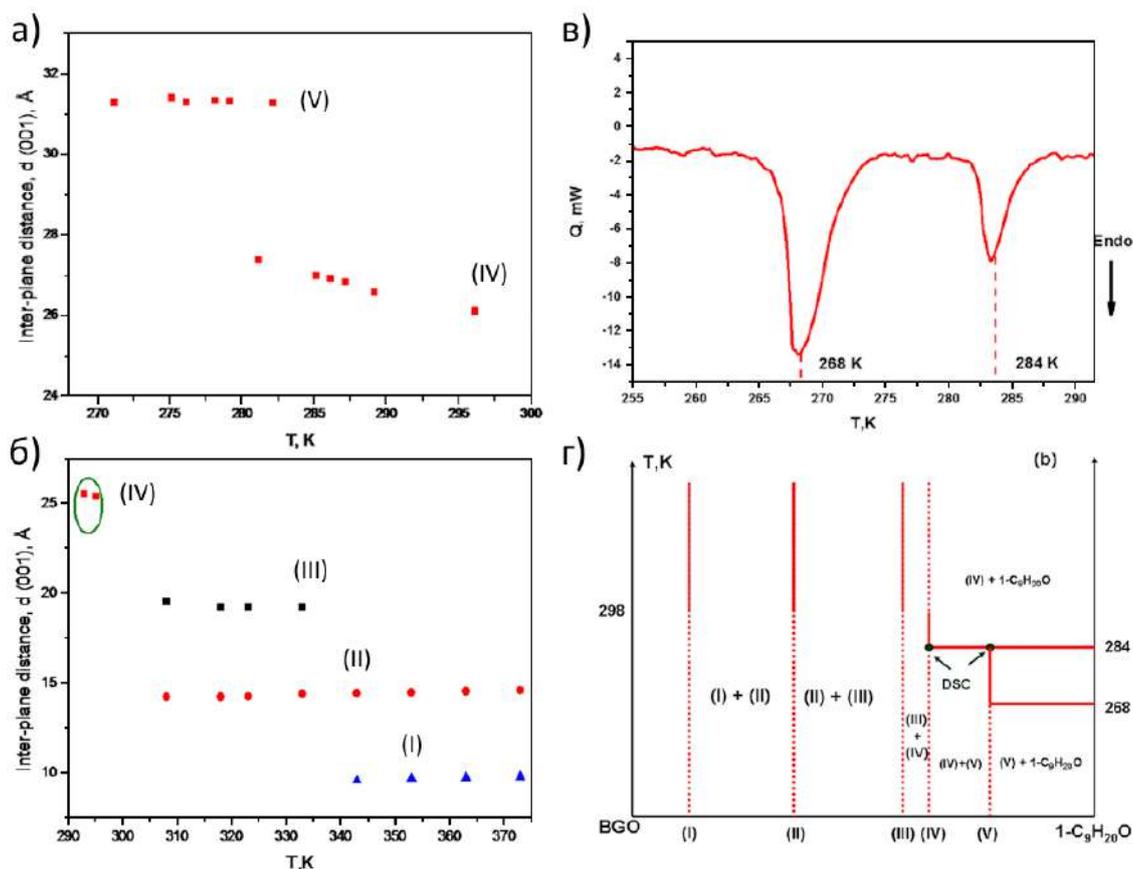
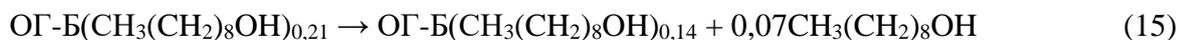


Рисунок 57. (а, б) Температурная зависимость параметра c элементарной ячейки ОГ-Б, погруженного в 1-нонанол. (в) ДСК анализ образца с массовым соотношением 1-нонанол/ОГ-Б = 3,1:1. Пики при 268 К и 284 К соответствуют температуре плавления 1-нонанола и инконгруэнтного разложения образца (V). (г) Схематическая фазовая диаграмма системы 1-нонанол-ОГ-Б [166].

На ДСК кривой образца ОГ-Б в затвердевшем растворителе отчетливо видно 2 пика (рисунок 57 в). Пик при 268 К соответствует температуре плавления чистого 1-нонанола, а при 284 К происходит инконгруэнтное плавление фазы (V) с образованием жидкого 1-нонанола и фазы (IV)



На рисунке 57 а видно резкое уменьшение значения параметра c при понижении температуры ниже 284 К, что свидетельствует о фазовом переходе. При дальнейшем понижении температуры фаза (IV) претерпевает значительное изменение и при температуре ~ 305 К переходит в фазу (III), выделяя в систему дополнительно жидкий 1-нонанол. В изолированной системе 1-нонанол-ОГ-Б выше 305 К сосуществует 2 фазы: жидкий 1-нонанол и фаза ОГ-Б с интеркалированным 1-нонанолом. В такой системе межплоскостное расстояние в ОГ-Б составляет $\sim 20 \text{ \AA}$, что из чисто геометрических соображений соответствует трем слоям 1-нонанола в структуре.

Рассмотрение процесса сорбции молекул с точки зрения образования слоёв между листами оксида графена является весьма простым и эффективным подходом. Действительно, в изолированной системе (1-нонанол-ОГ-Б) оксид графена при комнатной температуре (298 К) содержит в межслоевом пространстве три слоя молекул 1-нонанола. При понижении температуры вплоть до T_m происходит образование 4-го и 5-го слоев с характерным межплоскостным расстоянием (рисунок 57 а). Когда система перестаёт быть изолированной, и содержание 1-нонанола отклоняется от равновесного (сдвигается влево на фазовой диаграмме – рисунок 57 г) происходит десорбция растворителя из структуры оксида графена и наблюдается образование двухфазной области с различными межплоскостными расстояниями (область (II) + (III) на рисунке 57 г). При дальнейшем изменении состава фаза (III) полностью пропадает, и одновременно начинают сосуществовать фазы (II) и (I) с двумя и одним слоем молекул 1-нонанола между слоями соответственно. Такой подход к описанию структуры оксида графена, содержащего между слоями полярные растворители, нашел применение при исследовании процесса массопереноса молекул воды между слоями оксида графена [27], [167].

1.8.2. Изменение структуры мембраны в процессе сорбции катионов Me^{z+}

Одно из основных направлений модификации межслоевого пространства при помощи катионов металлов – увеличение стабильности мембран в результате «сшивки» нанолитов. В работе [29] *Л. Чен* с коллегами исследовали транспортные свойства мембран трОГ, интеркалированных катионами I и II группы. Свободностоящие мембраны получали методом накапывания-испарения суспензии трОГ на подложку. Далее мембраны пропитывались в течение одного часа в 0,25М растворах соответствующих хлоридов металлов и исследовались методом рентгеновской дифракции (рисунок 58 а).

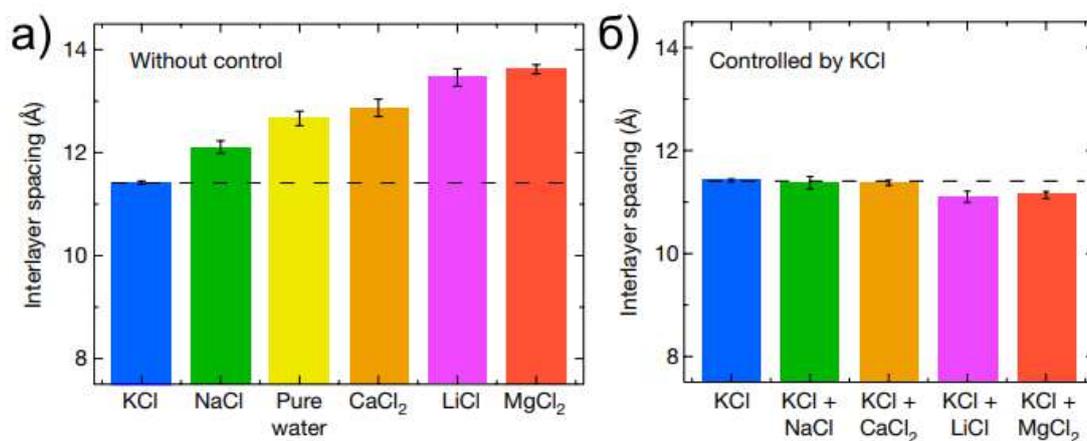


Рисунок 58. (а) Зависимость межплоскостного расстояния в свободностоящих мембранах оксида графена пропитанных водой и 0,25 М раствором соответствующей соли. (б) Изменение межплоскостного расстояния в свободностоящих мембранах оксида графена при выдерживании в смеси хлоридов солей [29].

Данные рентгеновской дифракции показали, что наименьшее межплоскостное расстояние наблюдается для мембраны, выдержанной в KCl, (11,4 Å), а наибольшее – в MgCl₂ (13,6 Å). Следует отметить, что межплоскостное расстояние для мембран, содержащих катионы K⁺ и Na⁺ меньше, чем для мембраны, выдержанной в чистой воде. Данное наблюдение кажется несколько странным, поскольку катионы металлов находятся в растворе в виде аквакомплексов, чей радиус больше размера молекулы воды. При интеркаляции между слоями их гидратная оболочка должна раздвигать слои оксида графена друг относительно друга сильнее, чем в случае интеркаляции чистой воды (рисунок 59).

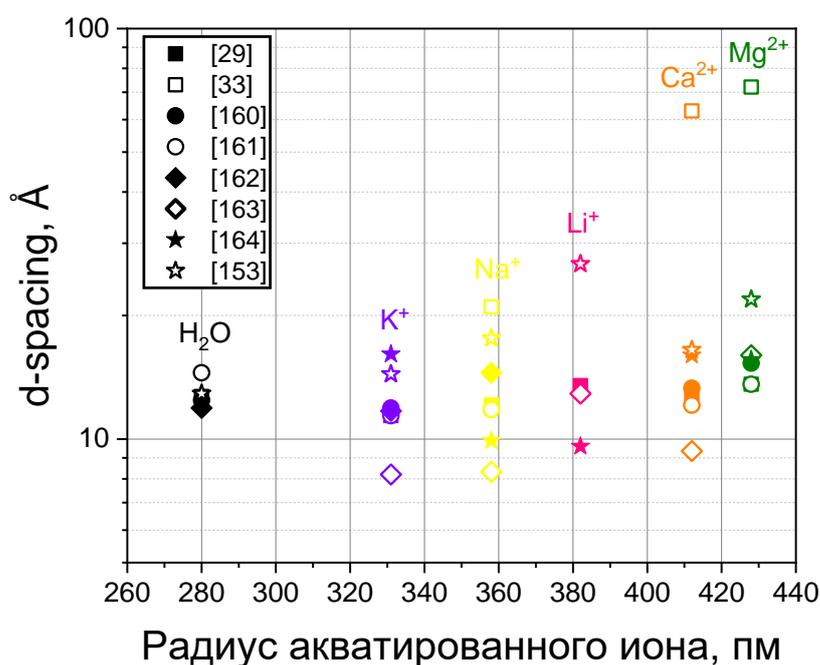


Рисунок 59. Зависимость межплоскостного расстояния от радиуса аквакомплекса иона [29], [33], [154], [161], [162], [163], [164], [165].

Можно увидеть, что наблюдается значительный разброс межплоскостных расстояний для различных катионов. Данный эффект связан с тем, что в подавляющем большинстве эксперименты с мембранами, выдержанными в растворах солей, проводятся с использованием классических дифрактометров, геометрия которых не позволяет проводить эксперименты при заданной влажности. В процессе переноса мембраны, её подготовки и съёмки сорбированная вода крайне быстро улетучивается из структуры [166]. В результате детектируемые межплоскостные расстояния значительно занижаются по сравнению с реальными величинами. Также помимо аппаратных особенностей проведения эксперимента, различия может вносить и сама мембрана, точнее её химический состав, отличающийся от работы к работе.

Весьма интересный эффект наблюдается, если мембрану сперва выдержать в растворе хлорида калия, а затем в этот раствор добавить эквимольный раствор другой соли. Детектируемые межплоскостные расстояния не изменяются и становятся равны таковому в растворе хлорида калия (рисунок 58 б). Данный эффект можно объяснить с точки зрения нековалентного катион-π взаимодействия [168]. Поскольку атомы I и II группы не имеют d орбиталей, то они не способны образовывать комплексных соединений. В результате катионы переходных металлов будут располагаться вблизи sp^3 -гибридных атомов углерода, образуя комплексы. В свою очередь катионы I и II группы – напротив будут располагаться вблизи sp^2 -гибридных доменов. При этом сила катион-π взаимодействия, рассчитанная авторами [168], изменяется в ряду $K > Ba > Na \approx Ca > Mg > Cu > Cd$.

Представленную выше тенденцию, можно рассмотреть с точки зрения химической твердости атомов (η) – устойчивости их электронных оболочек к деформации под действием возмущений (электрическое поле) [169]. Химическая твердость атомов, согласно [169], уменьшается в ряду $Li (4,42 \text{ эВ}) \approx Mg (4,3 \text{ эВ}) > Na (3,32 \text{ эВ}) > Ca (2,62 \text{ эВ}) > K (2,02 \text{ эВ})$. Таким образом можно предположить, что катионы с меньшей твердостью легче вступают в катион-π взаимодействие и вытесняют более жесткие катионы из межплоскостного пространства оксида графена. Данное предположение косвенно было подтверждено в работе *А. Димиева* и коллег [170]. В ней авторы исследовали реакции оксида графена с парамагнитным катионом Fe^{3+} методом ЯМР релаксации протонов. Было показано, что введение в оксид графена конкурирующих катионов Cs^+ ($\eta = 1,19 \text{ эВ}$) и Sr^{2+} ($\eta = 1,94 \text{ эВ}$) приводит к частичному замещению/вытеснению катионов Fe^{3+} ($\eta = 3,44 \text{ эВ}$) из занимаемых ими изначальных позиций. При этом полного вытеснения из структуры всё же не происходит, катионы Fe^{3+} смещаются в другие области, с меньшими значениями релаксивности (рисунок 60).

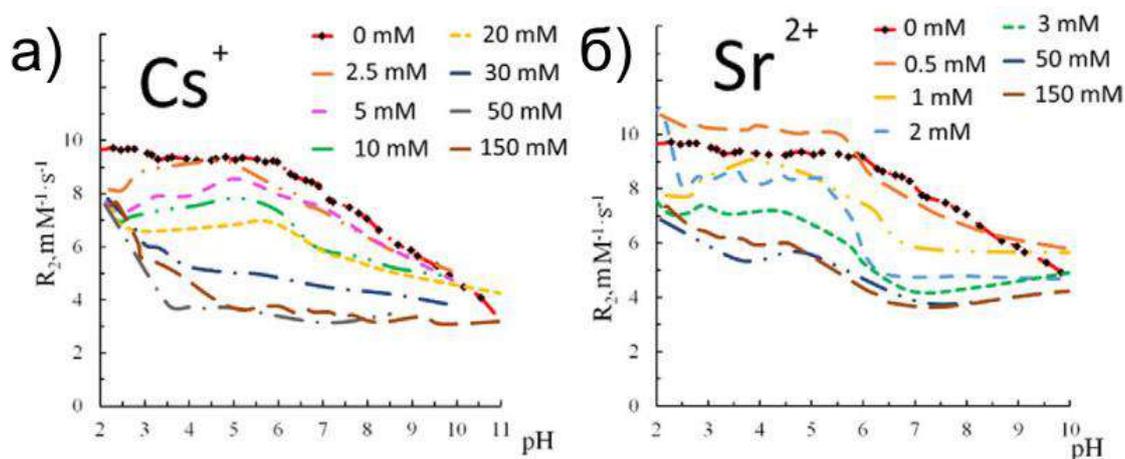


Рисунок 60. Релаксивность растворов Fe^{3+} -ОГ в избытке конкурирующих ионов: (а) Cs^+ , (б) Sr^{2+} [170].

Таким образом, катионы с отличной друг от друга химической природой, по разному взаимодействуют и, как следствие, сорбируются между слоями оксида графена: катионы с d орбиталями смещаются ближе к sp^3 -доменам, образуя комплексы с оксидом графена, катионы I и II группы, напротив, в результате катион- π взаимодействия смещаются ближе к sp^2 -доменам. В результате специфичного взаимодействия с нанолитом оксида графена катионы $3d$ металлов смещаются ближе к поверхности листа, в свою очередь катионы I и II группы располагаются вблизи равновесного положения около центра между листами [62], [168]. Используя подходы, связанные с химической твердостью атомов и катион- π взаимодействием, можно на качественном уровне оценить устойчивость к катионному обмену интеркаляционных соединений оксида графена с катионами металлов, а также объяснить увеличение сорбционной емкости при движении по группе (I и II) сверху-вниз [171].

1.9. Механизмы транспорта постоянных и конденсирующихся газов через селективный слой оксида графена

Механизмы транспорта молекул газа и паров жидкостей через пористую среду определяются различными параметрами: диаметр пор, их распределение по размерам и извилистость, а также температура и давление газа. Для определения преобладающего механизма транспорта вводится число *Кнудсена* [172], представляющее собой отношение длины свободного пробега молекулы λ к диаметру поры d :

$$K_n = \frac{\lambda}{d_{\text{пор}}}. \quad (16)$$

В зависимости от значения числа *Кнудсена* различают три механизма транспорта молекул через пористую среду:

1. $K_n \gg 1$ – Кнудсеновский механизм диффузии.
2. $K_n \ll 1$ – Вязкостный поток.
3. $K_n \approx 1$ – Промежуточный вариант.

Если молекулы проходящего газа хорошо сорбируются на стенках пористой среды, то транспорт может осуществляться по механизму поверхностной диффузии или капиллярной конденсации. В случае, если диаметр пор среды становится сопоставим с размером проникающих молекул, реализуется механизм конфигурационной диффузии или молекулярно-ситовой механизм. В рамках представленной работы будут подробно рассмотрены три механизма транспорта через селективный слой оксида графена: *Кнудсеновская диффузия, конфигурационная диффузия и капиллярная конденсация.*

1.9.1. Транспорт постоянных газов

В процессе транспорта молекул постоянных газов (H_2 , He, N_2 , CO_2 , SF_6) через селективный слой оксида графена возможна реализация двух вариантов механизма диффузии: *Кнудсеновская диффузия* и *конфигурационная диффузия (молекулярно-ситовая диффузия)*. На рисунке 61 представлены оба варианта транспорта молекул [173].

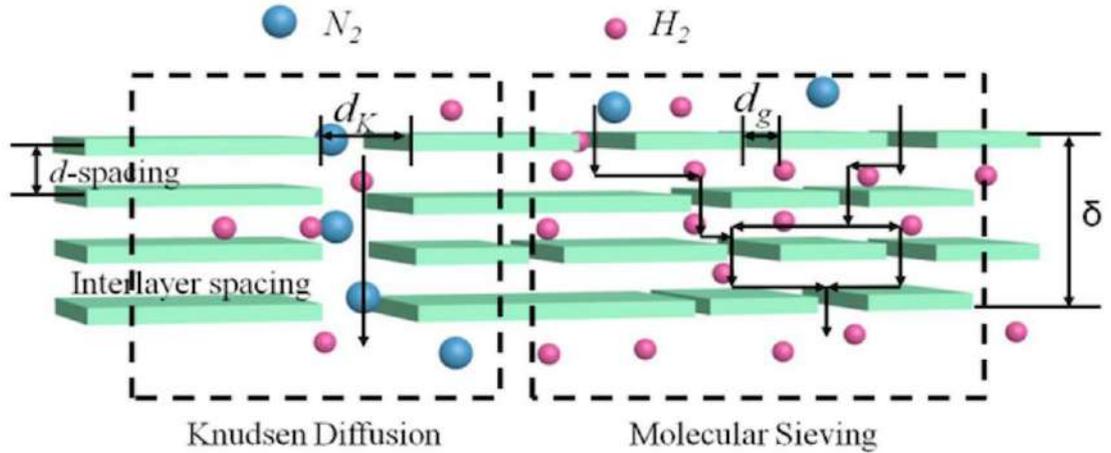


Рисунок 61. Схематичное изображение механизмов транспорта постоянных газов через мембрану: *Кнудсеновская диффузия* (слева) и *конфигурационная диффузия* (справа) [173].

В зависимости от величины межплоскостного расстояния, количества краевых дефектов и дефектов в базальной плоскости листа вклад обоих механизмов диффузии в конечную проницаемость будет варьироваться:

$$F_{\text{сумм}} = F_{\text{Кн}} + F_{\text{конф}} \quad (17)$$

Кнудсеновская диффузия

Кнудсеновский механизм диффузии преимущественно реализуется в мезопорах, чей размер находится в пределах от 2 нм до средней длины свободного пробега молекул λ . В таком случае поток вещества через мембрану определяется первым законом *Фика*:

$$J = -\varphi D \frac{dc}{dl} = -\frac{\varphi D}{RT} \frac{dP}{dl}, \quad (18)$$

где φ – структурный фактор, отвечающий за отклонение структуры пор от идеальных цилиндрических, R – универсальная газовая постоянная, l – толщина селективного слоя, D – коэффициент диффузии (*Кнудсеновской* диффузии), который с учётом геометрических особенностей пор и средней скорости молекул выражается следующим образом:

$$D = \frac{d_{\text{пор}}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (19)$$

где $d_{\text{пор}}$ – средний диаметр пор, через которые диффундируют молекулы газа, M – молекулярная масса газа. Подставляя уравнение (19) в уравнение (18) получим:

$$J = -\frac{\varphi d_{\text{пор}}}{3} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \frac{dP}{dl}. \quad (20)$$

После интегрирования уравнение (20) по всей толщине мембраны (h) можно получить выражение проницаемости для *Кнудсеновского* механизма диффузии:

$$F = \frac{J}{\Delta P} = \frac{\varphi d_{\text{пор}}}{3h} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \quad (21)$$

учитывая, что $\varphi = \frac{\varepsilon}{\tau}$, где ε – пористость, τ – извилистость пор, получаем окончательное выражение для *Кнудсеновского* механизма диффузии:

$$F = \frac{\varepsilon d_{\text{пор}}}{3\tau h} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \quad (22)$$

Конфигурационная диффузия

Механизм конфигурационной диффузии реализуется в микропорах диаметр которых находится в интервале от кинетического диаметра молекул ($\Phi_{\text{кин}}$) до пор диаметром меньше 2 нм. Поток вещества через мембрану в случае конфигурационной диффузии по аналогии с *Кнудсеновской* диффузией определяется следующим уравнением (18). Главное различие состоит в выражении коэффициента диффузии вещества через мембрану:

$$D = \frac{L_s}{Z} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (23)$$

где L_s – диффузное расстояние (расстояние между двумя соседними областями с меньшей энергией), Z – количество соседних областей, E_a – энергия активации, которая требуется молекулам газов для преодоления ограничений, налагаемых структурой канала. Комбинируя выражения (18) и (23), получаем:

$$J = -\frac{\varphi L_s}{Z} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{dP}{dl}. \quad (24)$$

Проницаемость для конфигурационного механизма диффузии будет иметь следующий вид:

$$F = \frac{J}{\Delta P} = \frac{\varepsilon L_s}{Z\tau h} \sqrt{\frac{8}{\pi RTM}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (25)$$

Для создания высокоэффективных мембран на основе оксида графена, работающих по механизму *конфигурационной диффузии* требуется уменьшение диаметра пор до размера, соответствующего кинетическому диаметру молекул H_2 (2,89 Å) и He (2,6 Å). Этого можно достигнуть в результате уменьшения количества и размеров дефектов, образующихся на стадии синтеза, а также в результате изменения межплоскостного расстояния в результате восстановления оксида графена.

1.9.2. Транспорт молекул воды

Транспорт молекул воды, как и других конденсируемых жидкостей отличается от транспорта постоянных газов. Из-за сильной кривизны нанопор, давление конденсации в них снижается по сравнению с плоской поверхностью. В результате обеспечивается формирование жидкой воды при высоких парциальных давлениях. Радиус пор селективного слоя определяет критическое давление начала конденсации в процессе транспорта молекул воды или паров других жидкостей. Критическое давление конденсации можно рассчитать согласно уравнения Кельвина [172]:

$$\frac{\rho RT}{M} \ln\left(\frac{P_t}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma \cos\theta}{r}, \quad (26)$$

где ρ – плотность конденсируемой жидкости, P_t – давление капиллярной конденсации, P_0 – давление насыщенных паров жидкости при данной температуре, r – радиус цилиндрического капилляра, M – молярная масса жидкости, θ – контактный угол смачивания материала мембраны конденсированной фазой.

Изогнутая поверхность раздела фаз не только снижает давление насыщенного пара, но и создает разность гидростатического давления на мениске, что описывается уравнением Лапласа:

$$P_c = P - \frac{2\sigma \cos\theta}{r}. \quad (27)$$

До критического давления массоперенос в мембране происходит в режиме многослойной поверхностной диффузии, однако, с формированием конденсата проницаемость мембраны резко возрастает, что говорит о переходе в режим капиллярной конденсации.

Подробно транспорт молекул воды в зависимости от парциального давления исследовался *А. Елисеевым* и коллегами в работе [27]. Используя в качестве основы уравнение Кельвина, авторы аппроксимировали экспериментальные данные зависимости межплоскостного расстояния от относительной влажности паров воды (рисунок 62 а).

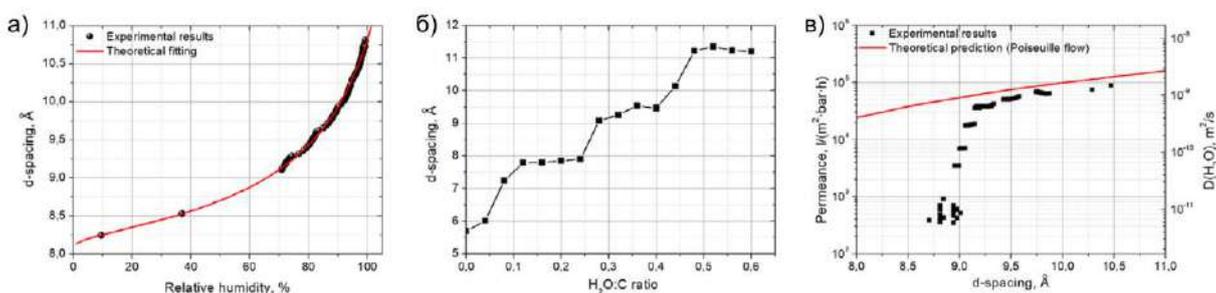


Рисунок 62. (а) Экспериментальная зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности потока (черные точки). Теоретическое описание полученных данных – красная линия. (б) Расчётная зависимость межплоскостного расстояния от количества воды в структуре оксида графена. (в) Экспериментальные значения проницаемости и расчетные значения для Пуазейлевского потока [27].

В результате теоретическая зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности потока (парциального давления паров воды) выражалась следующим уравнением:

$$d = d_0 + \frac{-2\sigma M \cos\Theta}{\rho RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0+P_b}\right)} \approx d_0 - \frac{const}{\ln\left(\frac{P}{P_0+P_b}\right)}, \quad (28)$$

где d_0 – межплоскостное расстояние в сухом оксиде графена, σ – поверхностное натяжение воды, M – молярная масса воды, Θ – контактный угол смачивания оксида графена водой, P_0 – давление насыщенных паров воды при температуре эксперимента, P_b – сдвиг равновесного давления, связанный со связыванием молекул воды с оксидом графена.

Затем на основании полученной зависимости проводилось моделирование структуры ОГ-Б с использованием полуэмпирических квантово-химических расчётов. Было показано, что при увеличении содержания молекул воды в структуре оксида графена наблюдается скачкообразное изменение межплоскостного расстояния, что по аналогии с [166] было связано с образованием свободных слоев молекул воды в структуре (рисунок 62 б).

На основании уравнения (28) и полученных модельных структур был описан механизм диффузии молекул воды при высоких значениях относительной влажности. Согласно расчётам при относительных влажностях потока $\sim 70-75\%$ в структуре оксида графена начинает образовываться третий слой молекул воды. Поскольку данный слой хорошо экранирован от поверхности нанолитов двумя другими слоями воды, то его взаимодействие с поверхностью оксида графена сведено к минимуму. Транспорт молекул воды в таком состоянии можно описать с использованием уравнения Пуазейля (рисунок 62 в):

$$J = \frac{D(d-d_g)^3}{12\mu l} \Delta P = \frac{D(d-d_g)^3}{12\mu l} \frac{4\sigma}{d} \quad (29)$$

где D – латеральный размер щели, μ - вязкость воды, σ – поверхностное натяжение воды, l - длина диффузного пути, d – межплоскостное расстояние в оксиде графена, d_g – межплоскостное расстояние в оксиде графена, не содержащем молекул воды. При этом в процессе «набухания» структуры оксида графена создаётся огромное капиллярное давление [174].

Теоретические расчёты оказались слегка завышенными по сравнению с экспериментальными данными, тем не менее данная модель отлично воспроизводит полученные данные при межплоскостных расстояниях $d > 9,2 \text{ \AA}$. Рассчитанные активационные барьеры массопереноса для данного участка составили $\sim 0,25 \text{ эВ}$. Описание механизма диффузии в областях с межплоскостным расстоянием от $\sim 7,2 \text{ \AA}$ до $9,2 \text{ \AA}$ (относительная влажность потока $< 70\%$) проводилось с использованием прыжкового механизма диффузии. В данной области происходит формирование одно и двух слоёв молекул воды, которые в значительной степени взаимодействуют с поверхностью оксида графена. В результате для продвижения вдоль мембраны требуется преодолевать

высокие энергетические барьеры диффузии ($\sim 0,5-0,75$ эВ). Поток в данной области описывается следующим уравнением:

$$J = \frac{L_{\text{прыжк}}}{L} N \cdot f_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (30)$$

где f_0 – частота попыток молекулы воды с соответствующей энергией E_a совершить прыжок, N – количество молекул воды между слоями оксида графена, k – константа *Больцмана*, $L_{\text{прыжк}}$ – средняя длина прыжка, L – полная длина диффузного пути молекулы.

Таким образом в работе [27] было показано, что транспорт молекул воды не может быть адекватно описан при помощи классической модели растворения-диффузии, которая предполагает постоянный коэффициент диффузии вещества и линейный градиент его химического потенциала по всей толщине мембраны (формула (12)).

1.9.3. Транспорт молекул воды через селективный слой оксида графена, содержащего катионы металлов

Транспортные свойства мембран, содержащих катионы металлов исследовалась в работе [161]. Для описания процесса массопереноса авторы вводят понятие *длина скольжения* (l_s), которая является качественной характеристикой взаимодействия молекул воды с листами оксида графена. На рисунке 63 представлена схема движения молекул воды между слоями оксида графена.

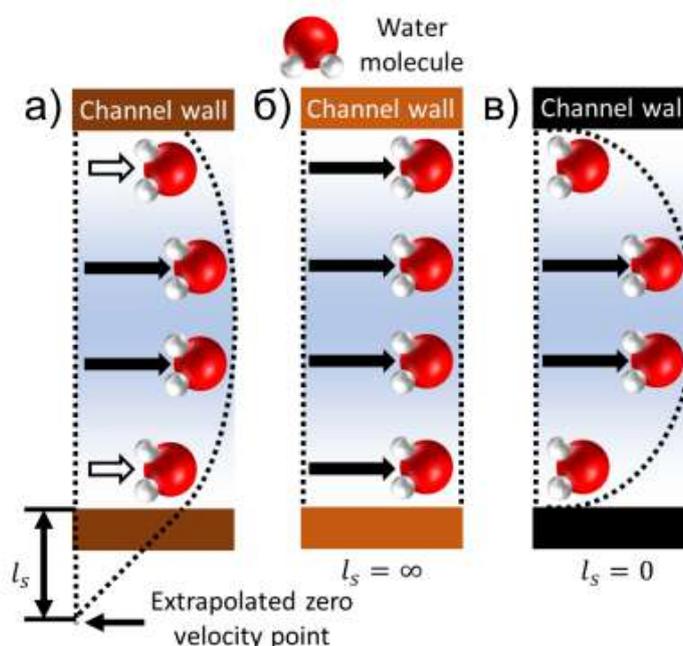


Рисунок 63. (а) Схематическое изображение *длины скольжения*. Движение молекул воды между слоями оксида графена в отсутствии трения (б), при максимальном трении (в) [161].

Прямой пунктирной линией слева изображена плоскость нулевой скорости, изогнутой пунктирной линией справа – плоскость реальной скорости. Пересечение обеих линий является экстраполированной точкой нулевой скорости. *Длиной скольжения* называется расстояние от

стенки канала (поверхности оксида графена) до точки нулевой скорости. В случае отсутствия трения между молекулами воды и стенками канала (рисунок 63 б), плоскость нулевой скорости параллельна плоскости реальной скорости, и длина скольжения стремится к бесконечности. В обратной ситуации – длина скольжения стремится к нулю (рисунок 63 в).

Для расчёта теоретического потока воды через мембрану авторы использовали подход, описанный в работе [13]. Расчёт свободного для транспорта молекул воды пространства производился по формуле (рисунок 64 а):

$$\delta = d - 2a, \quad (31)$$

где d – межплоскостное расстояние, a – величина электронного облака вокруг графенового листа ($a \approx 1,75 \text{ \AA}$).

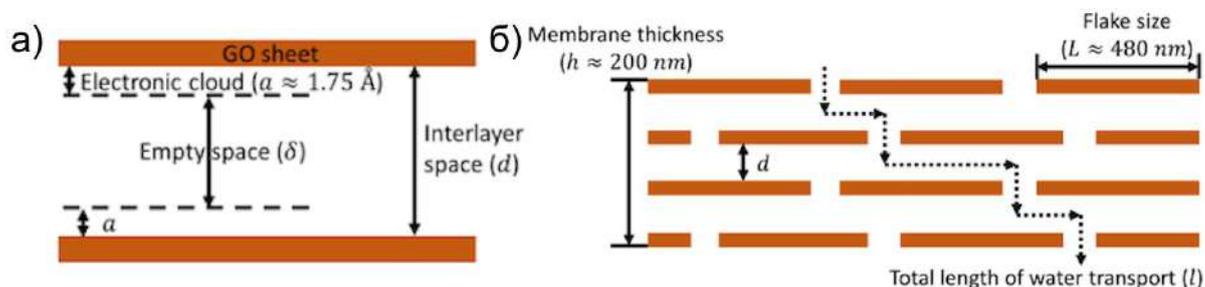


Рисунок 64. (а) Схематичное изображение пространства доступного для транспорта. (б) Схематичное изображение движения молекул воды через селективный слой [161].

Конечная длина пути молекул воды через мембрану рассчитывалась по формуле:

$$l = \frac{hL}{d}, \quad (32)$$

где h – толщина селективного слоя, L – латеральный размер наноллистов, d – межплоскостное расстояние.

Расчёт теоретического потока проводили согласно формуле, представленной в работе [13]:

$$Q \approx \delta^3 \frac{1}{12\eta} \frac{1}{L} \frac{\Delta P}{l} \rho, \quad (33)$$

где η – вязкость жидкости, ρ – плотность жидкости, ΔP – движущая сила процесса.

Уменьшение скорости массопереноса рассчитывали, как отношение экспериментального потока к теоретическому ($\Theta = \frac{J}{Q}$). В результате длину скольжения определяли по формуле:

$$l_s \approx \frac{\Theta \cdot \delta}{8} \quad (34)$$

Таким образом в результате интеркаляции катионов металлов в структуру оксида графена скорость массопереноса уменьшается в результате взаимодействия молекул воды с катионами. При этом наблюдается обратная зависимость между размером гидратированного катиона и величиной длины свободного скольжения, что напрямую вызвано стерическими затруднениями для

транспорта молекул воды. Для катиона калия, обладающего наименьшим гидратированным радиусом, наблюдается наибольшее значение длины свободного скольжения.

1.10. Постановка задачи исследования

На основании проведенного обзора литературы можно утверждать, что транспортные свойства мембран на основе оксида графена во многом определяются микроструктурой селективного слоя, которая, в свою очередь, зависит от химического состава оксида графена, формируемого на стадии жёсткого деструктивного окисления графита. Химический состав и микроструктуру оксида графена интенсивно исследовали на протяжении последних 160 лет с использованием различных методов исследования. Тем не менее единой точки зрения на интерпретацию химической структуры оксида графена до сих пор нет.

Мембраны на основе оксида графена активно исследовались с 2012 года. Имеющийся на сегодняшний момент объем литературных данных, посвященных тематике исследования транспортных свойств мембранных материалов, огромен. Суммарное количество статей по запросу «graphene oxide membranes», выпущенное за последние пять лет, превышает 250.000 работ. Провести даже краткий обзор всех этих публикаций не представляется возможным. В литературном обзоре соискатель представил основные, наиболее значимые публикации, раскрывающие суть газоразделения с использованием селективных слоев на основе оксида графена. Следует отметить, что авторы подавляющего большинства исследований не уделяют должного внимания исследованию механизмов массопереноса через такие мембраны, что тормозит возможности направленного синтеза композитных мембран с заданными свойствами. Данная проблема связана с тем, что далеко не все исследователи проводят всестороннюю характеристику химического состава и микроструктуры оксида графена. А такой важный параметр, как межплоскостное расстояние, значительно изменяющееся в процессе транспорта паров, характеризуется отдельно от процесса газоразделения.

Таким образом, для полной характеристики мембран и точного описания процессов массопереноса требуется всесторонне исследование с использованием комплекса микроскопических и спектроскопических методов. Кроме этого, целесообразным является проведение *in situ* и *in operando* исследований межплоскостного расстояния с использованием метода малоугловой рентгеновской дифракции со скользящим углом падения непосредственно при проведении процессов разделения. В связи с этим в рамках представленной работы решался перечень следующих задач:

1. Отработка методов *top-down* синтеза суспензий оксида графена.
2. Разработка методов формирования селективного слоя и исследование его деградиационной устойчивости.

3. Исследование изменения межплоскостного расстояния в структуре оксида графена в процессе интеркалирования различных молекул и ионов.
4. Исследование сорбционной емкости полученных мембран по различным молекулам и катионам металлов.
5. Исследование стабильности функциональных групп на поверхности наноллистов оксида графена в процессе восстановления и их влияние на микроструктуру получаемых мембран.
6. Исследование транспортных характеристик мембран в процессе первапорационного и газового разделения. Определение реальных и идеальных селективностей.
7. Модификация межслоевого пространства мембран для повышения их устойчивости и производительности в баромембранных процессах разделения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез водных суспензий оксида графена

2.1.1. Метод Броди

На первой стадии окисления в 100 мл стакане терморасширенный графит (1 г) смешивали с хлоратом калия (16 г) и добавляли по каплям к этой смеси дымящуюся азотную кислоту (25 мл) при постоянном перемешивании в течение 12 часов. Затем смесь нагревалась до 60 °С и выдерживалась ещё в течение 6 часов для дальнейшего окисления графита. После этого смесь охлаждалась до комнатной температуры и разбавлялась водой в отношении 1:1 по объему. Полученный оксид графита (ОГ-Б-1) декантировали и промывали раствором соляной кислоты и деионизованной воды (18,2 МΩ) до достижения значения рН раствора – 7. Затем образец ОГ-Б-1 высушивали методом сублимационной сушки и проводили повторное окисление. Полученный образец ОГ-Б-2 высушивался в течение суток при температуре 60 °С в вакууме. Затем полученный порошок использовался для создания водной суспензии ОГ-Б.

2.1.2. Модифицированный метод Хаммерса

В 1000 мл стакан последовательно вносились среднечашуйчатый графит (300-500 мкм, 1 г), концентрированная серная кислота (360 мл, 96%) и концентрированная фосфорная кислота (40 мл, 85%) при постоянном перемешивании в течение 2 часов. Затем к полученной смеси небольшими порциями добавлялся перманганат калия (6 г) в течение двух часов. Полученная смесь нагревалась до 50 °С и выдерживалась в течение 48 часов для полного протекания процесса окисления графита. После этого нагрев прекращался и для восстановления непрореагировавшего перманганата калия в смесь добавлялась щавелевая кислота (8 г). Для полного протекания процесса восстановления производных марганца смесь оставляли без нагревания в течение 2 часов. Для получения коллоидного раствора полученную смесь оксида графита разбавляли в 2 раза по объему охлажденной деионизованной водой. Полученную суспензию оксида графена подвергли многократному процессу отмывки и центрифугирования (6000 об/мин) до достижения рН надосадочного раствора ~ 7. После этого полученную суспензию дополнительно очищали от остаточных ионов солей диализом в течение 4 недель.

2.1.3. Метод Хаммерса (модификация Эйглера)

В 1000 мл стакан последовательно вносились среднечашуйчатый графит (300-500 мкм, 1 г), концентрированная серная кислота (360 мл, 96%) и концентрированная фосфорная кислота (40 мл, 85%). Полученную смесь при постоянном перемешивании помещали в ледяную баню и охлаждали до температуры ~ 4-6 °С. Затем к полученной смеси небольшими порциями в течение

6 часов добавлялся перманганат калия (6 г). При этом температура реакционной смеси всегда поддерживалась при температурах $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. После внесения последней порции перманганата калия полученный раствор оставлялся на неделю при пониженных температурах ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) для полного протекания процесса окисления графита. Затем для восстановления непрореагировавшего перманганата калия в смесь добавлялась щавелевая кислота (8 г) и оставлялась при постоянном перемешивании ещё на 2 часа. После этого полученную смесь разбавляли в двое по объему холодным ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) раствором 20%-ой серной кислоты и оставляли в холодильнике на сутки. Через сутки надосадочный кислый раствор декантировался, а оставшийся коллоидный раствор подвергли многократному процессу отмытки и центрифугирования (6000 об/мин) до достижения рН надосадочного раствора ~ 7 . Температура используемой для промывания деионизованной воды составляла $\sim 4\text{-}6\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого полученную суспензию дополнительно очищали от остаточных ионов солей диализом в течение 4 недель.

2.2. Синтез углеродных наночастиц

2.2.1. Синтез углеродных нанолент

Одностенные углеродные нанторубки (1,5 г) помещались в смесь концентрированной серной (360 мл, 96%) и фосфорной кислот (40 мл, 85%) с последующим перемешиванием в течение 2 часов. Затем к полученной смеси небольшими порциями добавлялся перманганат калия (6 г) в течение двух часов. Дальнейшая процедура синтеза аналогична получению водной суспензии оксида графена, описанной в разделе 2.1.2. *Модифицированный метод Хаммерса.*

2.2.2. Синтез фуллеренолов

В качестве прекурсора использовался фуллерен C_{60} (99,98%), полученный в «Фуллереновом центре». Раствор фуллерена (200 мг, 0,28 ммоль) в 200 мл толуола смешивали с раствором гидроксида калия (940 мг, 16,8 ммоль, 60-кратный избыток) в 100 мл 30% перекиси водорода с добавлением 1 мл 40 масс. % гидроксида тетрабутиламмония в качестве катализатора фазового разделения. Полученная смесь интенсивно перемешивалась при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. Цвет толуоловой фазы изменился с тёмно-фиолетового на бесцветный, а водная фаза приобрела светло-коричневый оттенок. Толуол отделялся на делительной воронке, водную фазу высушивали, промывали раствором метанола и очищали диализом в течение недели. Затем раствор подвергали вакуумной сушке для удаления остатков метанола и растворяли в деионизированной воде (0,33 г/л) для дальнейшего использования. Химический состав полученных фуллеренолов соответствовал $\text{C}_{60}(\text{OH})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($\bar{n} = 30$, $\bar{m} = 2$).

2.3. Формирование мембран

2.3.1. Синтез подложек анодного оксида алюминия

Формирование подложек из анодного оксида алюминия проводилось согласно работе [175]. Алюминиевую фольгу (99,999 % чистоты, толщиной 0,5 мм) нарезали на квадратные пластины размером $\sim 2 \times 2$ см. Затем полученные пластины подвергали электрохимической полировке в электролите состава - 184 г/л оксида хрома (VI) + 1480 г/л фосфорной кислоты. Полировка пластин проводилась в гальваностатическом импульсном режиме: длительность импульса - 3 с, интервал между импульсами - 40 с, количество импульсов - 40, плотность тока - $0,65 \text{ А/см}^2$, максимальное напряжение - 20 В. В процессе электрохимической полировки происходит поочередное образование оксидной плёнки и её последующее растворение. В результате оксидная плёнка удаляется с поверхности металла, и шероховатость поверхности значительно уменьшается. Перед проведением анодирования пластинки отмывались деионизованной водой и высушивались на воздухе.

Для проведения анодного окисления алюминия использовался источник постоянного тока Agilent ($V=0 \div 450 \text{ В}$, $I=0 \div 22 \text{ А}$). В качестве катода было использовано дюралюминиевое кольцо, а анодом служил металлический алюминий, подсоединенный к токосъемнику, в качестве которого использовался текстолит с медным напылением. Схема проточной двухэлектродной ячейки представлена на рисунке 65.

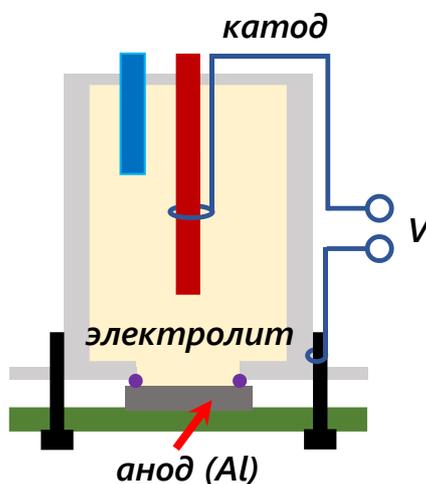


Рисунок 65. Схема проточной двухэлектродной ячейки.

Температура электролита в проточной ячейке постоянно поддерживается $\sim -5 \text{ }^\circ\text{C}$, что связано с отводом тепла, образующегося в больших количествах при анодировании. В качестве электролита использовался 0,3 М раствор щавелевой кислоты. В процессе анодного окисления алюминия при помощи цифрового мультиметра Textronix DMM 4020 проводилась регистрация прошедшего тока от времени. Интегрируя площадь под кривой, рассчитывается пропущенный заряд,

определяющий конечную толщину оксидной плёнки из расчёта $2 \text{ Кл}/(\text{мкм} \cdot \text{см}^2)$. Для синтеза подложек со средним диаметром пор $\sim 120 \text{ нм}$ использовалось напряжение 120 В .

После завершения цикла анодирования были получены пористые плёнки анодного оксида алюминия со средней толщиной слоя $\sim 100 \text{ мкм}$. Слой металлического алюминия с обратной стороны оксида алюминия селективно удалялся в $0,25 \text{ М}$ растворе хлорида меди (II) в $2,5 \%$ растворе соляной кислоты.

На последней стадии формирования подложки происходит химическое травление барьерного слоя в 25% растворе фосфорной кислоты с электрохимическим детектированием момента открытия пор [176]. Схематично процесс травления барьерного слоя изображен на рисунке 66.

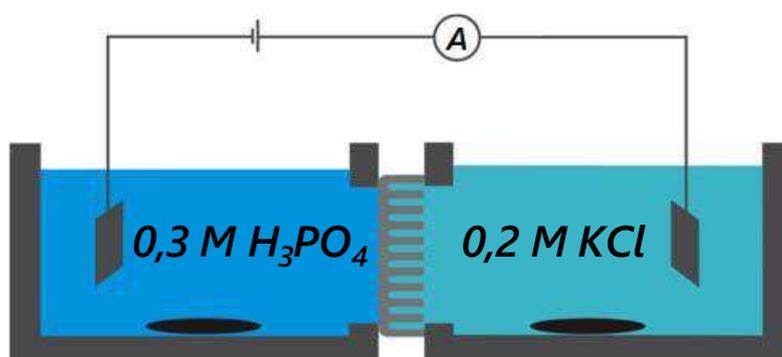


Рисунок 66. Схема электрохимической ячейки для удаления барьерного слоя с детектированием момента открытия пор.

Пластину после удаления слоя алюминия фиксировали в специальной ячейке барьерным слоем к раствору фосфорной кислоты. Со стороны открытых пор наливался раствор $0,2 \text{ М}$ хлорида калия, который использовался в качестве электролита. В обе емкости помещались электроды из стеклоуглерода, между которыми подавалась разность потенциалов 4 В в течение всего процесса травления. Момент открытия пор детектируется по резкому увеличению силы тока, детектируемой мультиметром.

2.3.2. Нанесение селективного слоя на пористые подложки

Нанесение на вращающуюся подложку

Формирование тонких селективных слоев проводилось путём покапельного осаждения водно-метанольной (1:1 по объему) суспензии на подложки из анодного оксида алюминия, зафиксированные на столике спин-коатера «KW-4A Spin-Coater». Изменяя скорость вращения столика спин-коатера, можно формировать селективные слои с различной степенью упорядочения. Максимальная скорость вращения столика достигала 3000 об/мин .

Подложка анодного оксида алюминия при помощи вакуума фиксируется на столике и раскручивается при заданной скорости в течение 60 секунд . В процессе вращения на поверхность

подложки покапельно наносится суспензия суммарным объемом 50 мкл. Для формирования тонкого бездефектного покрытия толщиной ~ 50-100 нм требуется повторение описанной процедуры 10-15 раз (рисунок 67).



Рисунок 67. Формирование тонкого селективного слоя методом нанесения на вращающуюся подложку.

Вакуумная фильтрация и фильтрация под давлением

Для формирования селективных слоев с использованием метода вакуумной фильтрации и фильтрации под давлением использовались полимерные подложки из ацетата целлюлозы, полиэфирсульфона, а также трековые мембраны. Средний диаметр пор составлял 200 нм для полиэфирсульфоновых мембран, 400 нм для мембран из ацетата целлюлозы и 700 нм для трековых мембран. Перед формированием селективного слоя, для лучшей адгезии оксида графена к поверхности, полимерные подложки предварительно выдерживались в растворе 1 г/л гидрохлорида полиалилламина со средней молекулярной массой 15.000. Нанесение проводилось из разбавленных водных растворов оксида графена с концентрацией 0,33 г/л различного объема (5-15 мл). Схема формирования композиционных мембран представлена на рисунке 68.

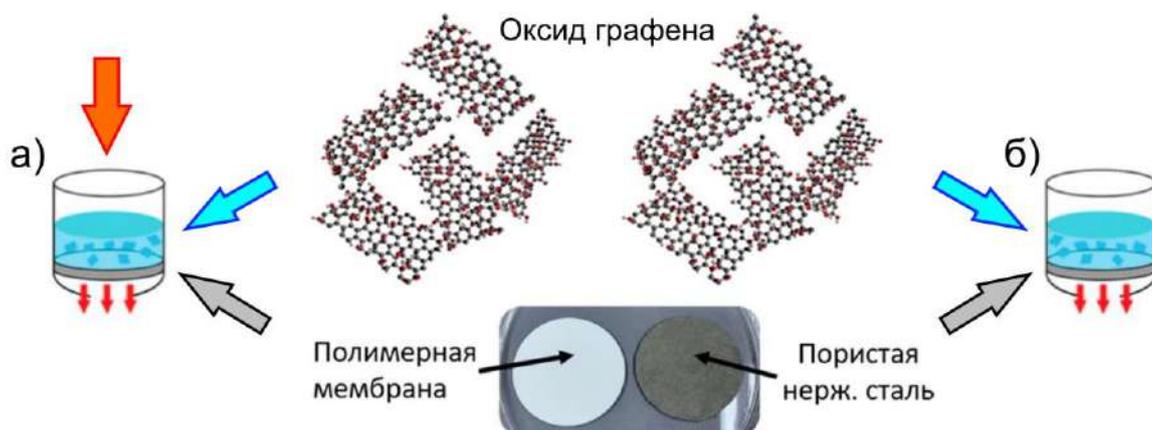


Рисунок 68. Схема формирования композитной мембраны при помощи метода фильтрации под давлением (а) и вакуумной фильтрации (б).

На первом этапе на дно специальной прижимной ячейки помещается пористая нержавеющая сталь, сверху которой помещается полимерная мембрана. Пористая нержавеющая подложка используется для увеличения механической прочности композиционной мембраны. В случае вакуумной фильтрации пространство под мембраной откачивается при помощи вакуумного насоса (рисунок 68 б). Результирующая движущая сила формирования селективного слоя ~ 1 атм. В случае формирования селективного слоя методом фильтрации под давлением, со стороны суспензии подается избыточное давление, и движущая сила формирования селективного слоя ~ 6 атм. Толщина селективного слоя может варьироваться в широких пределах от 0,5 мкм, до 6 мкм зависимости от объема используемой суспензии.

Распыление суспензии на подложку

По аналогии с фильтрационными методами нанесения в качестве подложек использовались ацетат целлюлозы и полиэфирсульфон. Полимерная подложка закреплялась на алюминиевой фольге на плитке (рисунок 69). Для эффективного формирования селективного слоя температура подложки поддерживалась ~ 60 °С в течение всего периода нанесения. Водно-этанольная смесь (1:1 по объему) оксида графена распылялась ручным аэрографом на всю площадь полимерной подложки. Для ускорения процесса испарения поверхность непрерывно обдувалась сухим воздухом. Толщина селективного слоя варьировалась путём изменения объема осаждаемой суспензии и её концентрации. Максимальная толщина селективного слоя, полученная данным методом, составила ~ 50 мкм.



Рисунок 69. Формирование селективного слоя методом распыления суспензии на подложку.

2.3.3. Формирование свободностоящих мембран

Свободностоящие мембраны использовались для проведения сорбционных экспериментов в атмосфере с контролируемым содержанием паров сорбируемой жидкости, а также для исследования сорбционной емкости по катионам металлов. Формирование бумаги на основе оксида графена проводилось в стальной трубе радиусом 9 см с прижимной крышкой. На первом этапе происходила сборка конструкции для получения мембраны методом фильтрации под давлением. В самом низу располагается прижимная крышка, на которой находится уплотнительное кольцо. Затем на уплотнительное кольцо по очереди помещаются стальная пластина со множеством мелких отверстий, металлическая подложка из пористого титана и трековая мембрана радиусом 17 см. Сверху на трековую мембрану помещается ещё одно уплотнительное кольцо и стальная труба. Фиксацию между собой прижимной крышки и трубы обеспечивают шесть стальных болтов, затянутых по периметру. На втором этапе внутрь трубы заливалось 2000 мл суспензии оксида графена с концентрацией 0,33 г/л. Затем данная конструкция герметично закрывалась второй прижимной крышкой сверху, и внутрь нагнеталось избыточное давление. Формирование селективного слоя проводилось под давлением в 6 атм в течение 48 часов (рисунок 68 а). После высыхания полученная мембрана ($R = 15$ см) обладала тёмно-коричневым цветом и легко отслаивалась от гидрофобной подложки. Для удобства использования мембраны при сорбционных экспериментах она нарезалась на небольшие полоски 3×10 см.

2.3.4. Формирование свободностоящих мембран с фиксированным межплоскостным расстоянием

Формирование свободностоящих мембран с фиксированным межплоскостным расстоянием проходило в три этапа. На первом этапе происходило формирование бумаги на основе оксида графена методом вакуумной фильтрации (рисунок 68 б). Затем полученные мембраны аккуратно отслаивались от полимерной подложки, нарезались на небольшие полоски 5×10 мм и помещались на две недели в герметичные эксикаторы с заданным значением относительной влажности ($\sim 0\%$, 50% , 100%). На заключительном этапе полоски оксида графена, выдержанные при определенных влажностях, фиксировались между собой эпоксидной смолой, образуя «слоистую» структуру: оксид графена-эпоксидная смола-оксид графена (рисунок 70).



Рисунок 70. Изображение среза «слоистой» структуры мембран с фиксированным межплоскостным расстоянием, полученное в оптический микроскоп. Чёрные узкие полосы – бумаги из оксида графена, светло-коричневые широкие полосы – эпоксидная смола.

2.4. Модификация межслоевого пространства оксида графена

2.4.1. Интеркаляция углеродных наночастиц

Для приготовления мембран, содержащих углеродные наночастицы, исходные водные суспензии оксида графена, нанолент и фуллеренолов разбавлялись метанолом в соотношении 1:1 по объему до концентрации 1 г/л. Затем полученные суспензии углеродных наночастиц смешивались с суспензией оксида графена в заданных массовых соотношениях (20 масс. % и 33 масс. % наночастиц). Полученные суспензии, содержащие оксид графена и наноленты или оксид графена и фуллеренолы, подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 минут для лучшего распределения частиц. Полученные суспензии наносили на подложки из анодного оксида алюминия методом нанесения на вращающуюся подложку (1500 об/мин).

2.4.2. Интеркаляция катионов I и II групп

Внедрение катионов I и II групп осуществлялось путём нанесения 1М раствора хлоридов соответствующих металлов с последующей вакуумной фильтрацией в течение 3-5 минут для мембран, полученных нанесением на вращающуюся подложку. Тонкие образцы, используемые для анализа методом РФЭС и ИК спектроскопии, выдерживали в 1М растворе хлоридов соответствующих металлов в течение 30 секунд, а затем избытки жидкости аккуратно удалялись фильтровальной бумагой. Интеркаляцию катионов в свободностоящие мембраны оксида графена проводили по аналогичной схеме: нанесение 1М раствора, выдерживание в течение 30 секунд, удаление избытков раствора фильтровальной бумагой, промывание поверхности от излишков соли деионизированной водой.

2.4.3. «Вскрытие» проб оксида графена, интеркалированного катионами металлов

Бумаги из оксида графена, выдержанные в растворах соответствующих солей, переносились в тефлоновые автоклавы, куда добавлялось 10 мл свежеперегнанной концентрированной азотной кислоты. Автоклавы переносились в микроволновую печь и обрабатывались в течение 15 минут мощным СВЧ-излучением (700 Вт). После обработки образец охлаждался, и полученная проба разбавлялась деионизированной водой до конечного объема 50 мл.

2.5 Восстановление оксида графена

2.5.1. Термическое «восстановление»

Термическое «восстановление» оксида графена проводилось путём нагревания и выдерживания в течение 12 часов при заданной температуре плёнки оксида графена, полученной нанесением на вращающуюся подложку.

2.5.2. Электрохимическое восстановление

Выбор потенциала для восстановления оксида графена был совершен на основании результатов импульсной полярографии. Измерения проводились на мембране оксида графена полученной методом нанесения на вращающуюся подложку в 10 мМ растворе хлорида калия (рН = 7) в диапазоне потенциалов -1,1-0 с шагом развертки потенциала 0,005 В, частотой 1 Гц и амплитудой 0,01 В. Минимальный потенциал развертки в -1,1 В был выбран, чтобы избежать отслоения плёнки в процессе выделения на катоде газообразного водорода. Учитывая результаты импульсной полярографии, значение восстановительного потенциала равнялось -1 В.

2.6. Методы исследований и измерений

2.6.1. Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией.

Анализ термической устойчивости образцов оксида графена проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Анализ образцов проводился на воздухе и в атмосфере аргона, температурный интервал 40-400 °С, скорость нагрева – 1 °С/мин.

2.6.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектр мембран регистрировали на приборе SPECS (Германия) с использованием MgK- α излучения ($E_{исп.} = 1254$ эВ). Спектры были откалиброваны по энергии C1s чистого графита (284,6 эВ) и обработаны в программном пакете Casa XPS. Деконво-

люция спектров проводилась с учётом параметров фона по алгоритму Ширли, основные компоненты в спектре описывались с помощью функций Гаусса (70%)-Лоренца (30%). Ширина на половине высоты пика оставалась постоянной в процессе обработки спектров.

2.6.3. Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием

Качественный анализ функциональных групп в структуре оксида графена проводился методом ИК-спектроскопии на приборе «Spectrum Three» (Perkin Elmer, Великобритания). Съёмка спектров проходила в геометрии на отражение, в диапазоне волновых чисел 400-8000 см⁻¹. В качестве образцов фона использовались подложки из анодного оксида алюминия и кремниевые пластины, покрытые тонким слоем напылённого золота. Контроль температуры образца проводился при помощи программируемой приставки DiffusIR (PIKE). Содержание паров в обдуваемом образце потоке контролировалось при помощи регуляторов массового расхода Brooks SLA5850.

2.6.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света проводилась с помощью прибора Renishaw inVia, оснащенного оптикой Leica DMLM. В качестве источников возбуждающего излучения использовались лазеры с длиной волны 532 нм и 633 нм и мощностью 20 мВт. Время съёмки одного спектра составляло 200 с при мощности излучения < 0,1 мВт/мкм². Полученные КР спектры обрабатывались в программном пакете Renishaw Wire 3.4.

2.6.5. Спектроскопия поглощения в УФ и видимой зонах.

Спектры поглощения были записаны на спектрометре PerkinElmer Lambda 950 в диапазоне длин волн от 200 нм до 3000 нм. Измерения проводились с использованием интегрирующей сферы диаметром 100 мм и образца, расположенного по центру сферы.

2.6.6. Измерение контактного угла смачивания

Контактный угол смачивания образцов водой измерялся на анализаторе формы капли FTA 1000 (First Ten Angstroms, США). Значения контактного угла смачивания были получены при помощи программного обеспечения FAT 32.

2.6.7. Динамическое рассеяние света

Для определения ζ-потенциала поверхности наночастиц использовался лазерный анализатор Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Изменение ζ-потенциала поверхности исследовалось для водного раствора оксида графена, а также для растворов оксида графена, содержащих соли хлоридов калия и магния. Измерение ζ-потенциала проводилось в диапазоне от 0 до 14 рН. Каждому исследуемому значению рН соответствовал новый раствор водной суспензии.

2.6.8. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ

Анализ латерального размера наноллистов, средней толщины селективного слоя и его микроструктуры проводился на электронных микроскопах Leo Supra 50 VP (Carl Zeiss, Германия), Carl Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), FEI Nova NanoSEM 230 с приставкой для элементного анализа Bruker XFlash 5010.

2.6.9. Просвечивающая электронная микроскопия

Детальный анализ поперечного сечения селективного слоя был выполнен методом просвечивающей электронной микроскопии и энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss, Германия) с коррекцией хроматической абберации. Прибор FEI Quanta 200 3D dual beam использовался для формирования тонких ~ 10-20 нм толщиной поперечных срезов композитных мембран с помощью сфокусированного ионного пучка.

2.6.10. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Измерение адсорбции катионов в структуру оксида графена исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра Carl Zeiss Jena PGS-2. Перед проведением анализа оксид графена помещался в раствор соответствующей соли на 12 часов. Затем вынимался и промывался раствором деионизованной воды, для удаления излишков раствора с поверхности мембраны. Ионизация образца оксида графена, интеркалированного ионами металлов, производилась с помощью дугового разряда между графитовыми электродами при последовательном увеличении силы тока от 5 до 18 А. Количественное определение содержания катионов в образцах проводилось с использованием внешних стандартов.

2.6.11. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Количественный анализ сорбции катионов в структуру оксида графена также исследовали и с помощью масс-спектрометра Perkin Elmer ELAN DRC II с индуктивно-связанной плазмой. Азотнокислые растворы после «вскрытия» проб ионизировались в плазменном пучке и их состав определялся в квадрупольном масс-детекторе. Количественное определение содержания катионов в образцах проводилось с использованием внешних стандартов.

2.6.12. Малоугловая и широкоугловая рентгеновская дифракция при скользящем падении пучка

2.6.12.1. Разработка методики экспериментального определения межслоевого расстояния в слоистых мембранах методом малоугловой и широкоугловой дифракции при скользящем падении пучка в режимах *in-situ* и *in-operando*

Экспериментальное определение величины размера нанощели в композиционных мембранах проводилось методом малоугловой и широкоугловой дифракции при скользящем падении пучка в режимах *in-situ* и *in-operando* проводилось в специальной термостатируемой ячейке, позволяющая контролировать парциальное давление паров в отсеках ретентата и пермеата при заданной температуре среды. Эксперименты проводились с использованием специально разработанной установки на базе рентгеновского источника Xenocs Genix Ultra и пельтье охлаждаемого двухкоординатного рентгеновского детектора Photonic Science 9M, оснащенного монолитным оптоволоконным волноводом.

В специально изготовленную мембранную ячейку (рисунок 71 а) через впускное отверстие (1) подается поток газа, влажность которого контролируется датчиком влажности НН-4000, расположенным непосредственно над мембраной (2) в термостатируемом кожухе (3). Кожух оснащен прозрачными для рентгеновских лучей окнами (4) в центре которого устанавливается мембрана (5) на герметичное уплотнение (6). С обратной стороны от мембраны находится вход продувочного газа (7) и выход из ячейки (8). Газовая схема (Рисунок 71 б) обеспечивает формирование потоков с контролируемой влажностью и измерение влажности газа-носителя в пермеате. Влажность в верхнем отсеке контролируется двумя регуляторами массового расхода Brooks SLA5850. В нижний, герметичный отсек подается газ-носитель, расход которого также контролируется с помощью регулятора массового расхода Brooks SLA5850. Относительная влажность в сырьевом объеме и объеме пермеата контролируется комбинированными датчиками температуры-влажности КИП-20. Измерения проводятся при комнатной температуре окружающей среды (22 ± 1 °C). Для обеспечения термостатического режима в ячейку подается теплоноситель необходимой температуры через термостат Huber Ministat 240. Автоматизированная информационная система осуществляет управление контроллерами расхода, регистрирует показания всех датчиков с периодичностью раз в 1 секунду и записывает в файл журнала.

Для позиционирования образца и контроля небольших углов падения в геометрии Брега-Брентано используется система отклонения пучка с использованием двухкристального дефлектора (Рисунок 72 а). Мембранная ячейка устанавливается на активную антивибрационную систему для минимизации воздействия внешних колебаний. Система позволяет перемещать ячейку по трем осям и осуществлять наклон в двух плоскостях.

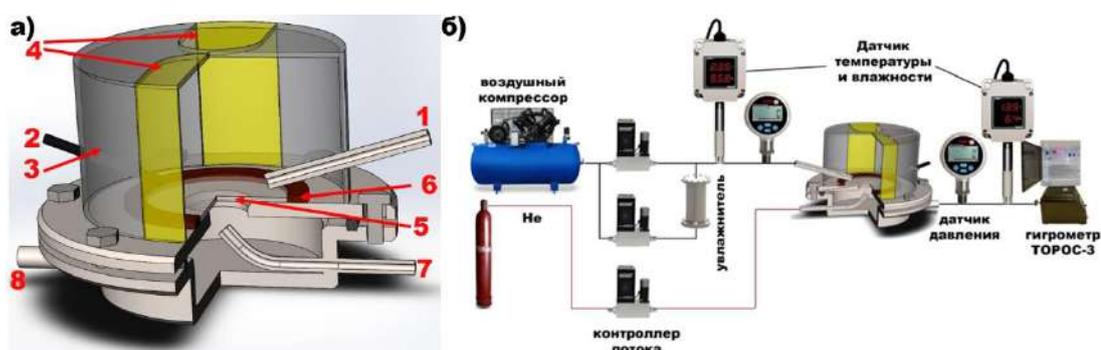


Рисунок 71. Мембранная ячейка для проведения исследования межслоевого расстояния в слоистых мембранах методом малоугловой и широкоугловой дифракции *in-situ* и *in-operando*. Цифрами на (а) обозначены: впускное отверстие (1) входного потока, датчик влажности (2), камера входного потока/ретентата (3) с прозрачными для рентгеновских лучей окошками из полиимида (4), мембрана (5) с герметичным уплотнением (6), впускное отверстие продувочного газа (7) и выход газа (8). Газовая схема, используемая для формирования потоков с контролируемой влажностью и измерения влажности газа-носителя в пермеате в ходе *in-situ* и *in-operando* экспериментов (б).

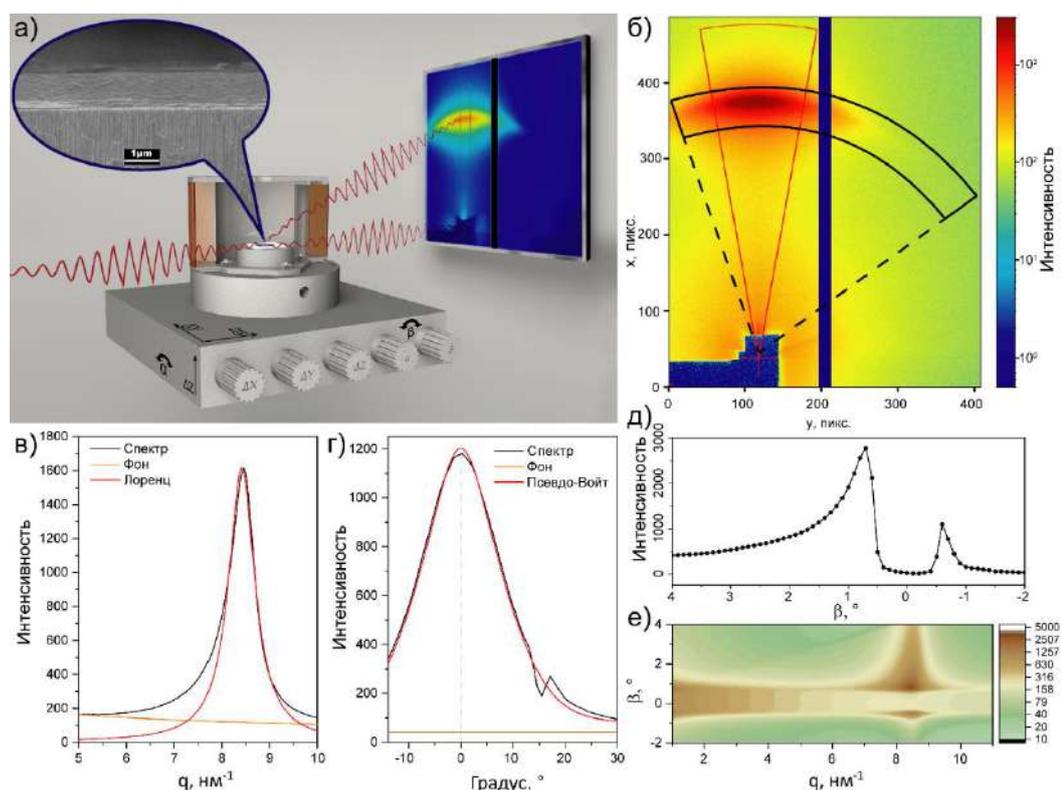


Рисунок 72. Схема экспериментальной установки для исследования межплоскостного расстояния мембран методом малоугловой и широкоугловой дифракции *in-situ* и *in-operando* (а). Оси движения образца в пучке обозначены на (а). Типичная двумерная дифракционная картина, регистрируемая на детекторе в ходе эксперимента (б). Красной и черной линиями на (б) выде-

лены области интегрирования изображения в радиальном и азимутальном направлениях. Описание получаемых интегральных дифракционных картин в зависимости от вектора рассеяния, q (в) и угла рассеяния, φ (г) с соответствующими описаниями полученных данных. Карта интенсивности рентгеновского рассеяния в зависимости от угла падения рентгеновского луча на образец (е) и интегральная интенсивность дифракционного максимума в зависимости от угла падения (кривая качения, д).

Детектор размещается так, чтобы в фиксируемую область одновременно попадали прямой и дифрагированный пучки. В результате получается дифракционная картина (рисунок 72 б). Интегрирование по сектору и описание дифракционной картины функцией Лоренца, позволяет извлекать межплоскостное расстояние, интенсивность пика и его уширение (рисунок 7в). Обработка дифракционных данных проводится с использованием программных пакетов Fit2D и DPDAK.

2.6.12.2. Разработка методики количественного описания параметров микроструктуры мембранных материалов

Для количественного описания микроструктуры мембраны из параметров обработки дифракционных данных определяют уширения в радиальном (неоднородность распределения межслоевого расстояния между слоями - рисунок 72 в) и азимутальном (гофрированность нанослоев - рисунок 72 г) направлениях. Съемка образца при различных углах наклона относительно пучка позволяет исследовать микроструктуру мембраны по всей её толщине (рисунок 72 д), в результате образуется двумерная карта спектров (Рисунок 72 е). С помощью этого подхода можно количественно охарактеризовать неоднородность распределения межплоскостных расстояний и степень гофрированности нанослоев в покрытиях, формируемых различными методами. Методика также используется для определения параметров порядка в процессах интеркаляции в межслоевое пространство молекул воды и органических молекул, а также непосредственно в условиях проведения процессов массопереноса через мембраны.

2.6.12.3. Параметры дифракционных экспериментов

In situ и *in operando* эксперименты с мембранами в контролируемой паровой или жидкой среде проводились на линии ID10 Европейского Центра Синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Монохроматическое рентгеновское излучение мощностью 22 кЭв ($\lambda = 0,5636 \text{ \AA}$) фокусировалось на образце при помощи набора двумерных параболических преломляющих линз до образования сечения $30 \times 10 \text{ мкм}^2$ в горизонтальном и вертикальном направлениях. В экспериментах использовалась как геометрия скользящего падения (свободностоящие мембраны, тонкие мембраны на подложке), так и геометрия на пропускание (для «слоистых» структур). Угол скользящего падения пучка равнялся $\sim 0,1^\circ$ для максимального увеличения интенсивности рассеяния

от образцов. Дифракционные картины записывались с помощью 2D детектора Pilatus 300К с размером пикселя 172 мкм на расстоянии 300-1000 мм между образцом и детектором.

2.6.13. Исследование транспортных свойств мембранных материалов

2.6.13.1. Измерение проницаемости по постоянным газам

Транспорт постоянных газов (H_2 , N_2 , CO_2 и др.) измерялся согласно схеме, приведенной на рисунке 73. Сухой газ при постоянном давлении ~ 1 бар и скорости потока 150 мл/мин поступал в верхнюю часть ячейки, над мембраной. В нижней части ячейки, под мембраной, при помощи вакуумного насоса создавалось сильное разрежение ~ 10 -20 Па. Затем вакуумный насос отделялся от ячейки, и детектировалось изменение давления под мембраной от времени. Тангенс угла наклона давления от времени использовался при расчёте проницаемости мембраны по следующей формуле:

$$P = \frac{\Delta v}{\Delta P \cdot S} = \frac{\Delta p V}{\Delta \tau RT \Delta P \cdot S}, \quad (35)$$

где $\Delta p/\Delta \tau$ – тангенс угла наклона зависимости давления от времени, V – объем системы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в кельвинах, ΔP – разность давлений над и под мембраной (движущая сила массопереноса), S – эффективная площадь мембраны.

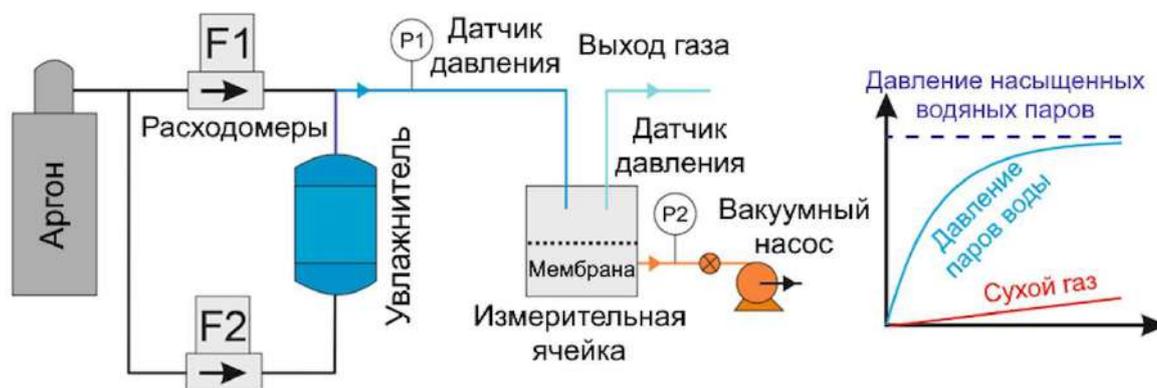


Рисунок 73. Схема измерения газопроницаемости мембран.

2.6.13.2. Измерение проницаемости по молекулам воды

Проницаемость мембран по молекулам воды исследовалась при контакте с газовой фазой (паром) и при контакте с жидкой водой. Транспорт паров исследовался в двух режимах: в режиме натекания в вакуумированный изолированный объем (рисунок 73) и в режиме сдвиги потоком газа (рисунок 74). В первом случае поток сухого азота обогащался парами воды в увлажнителе ($\varphi > 99\%$) и обдувал верхнюю часть мембраны. Детектирование процесса переноса воды продолжалось до тех пор, пока давление под мембраной не сравнилось с давлением насыщенных паров при температуре измерения. Проницаемость паров воды через мембрану определяли по аналогии с транспортом постоянных газов через угловой коэффициент наклона графика $p(\tau)$, взятого

в точке ~ 1000 Па. Движущая сила массопереноса рассчитывалась исходя из разницы давления насыщенного пара над мембраной и давлением, в котором определялся угловой коэффициент (точка касания).

Детектирование проницаемости в режиме сдувки потоком газа проводилось при помощи датчиков влажности НН-4000 и датчиков температуры DS18B20. Скорость сдувающего потока и содержание молекул воды в потоке контролировалась при помощи регуляторов массового расхода РРГ-12.

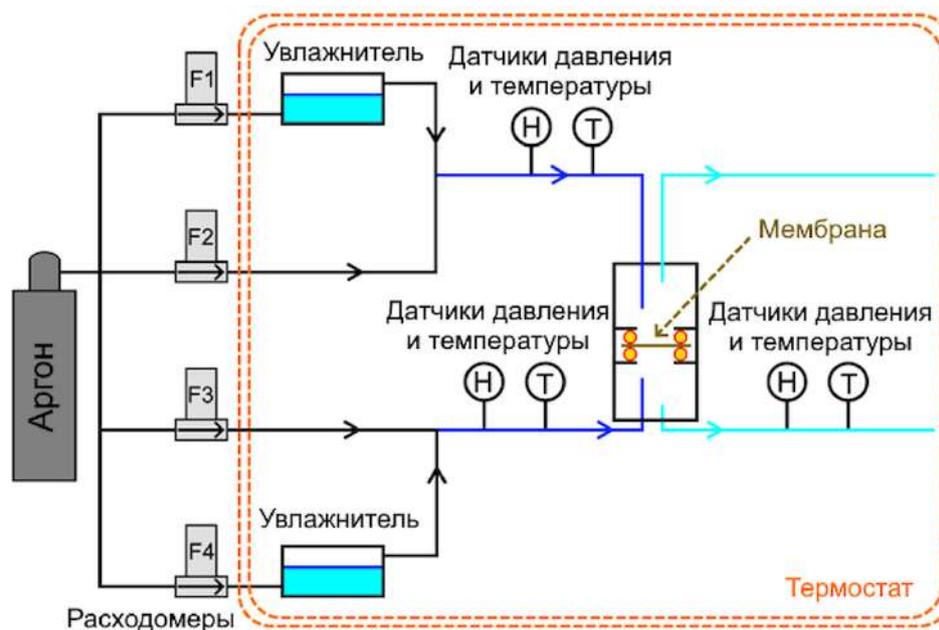


Рисунок 74. Схема измерения транспорта паров воды в режиме сдувки потоком газа.

Проницаемость паров воды через селективный слой в зависимости от парциального давления с обеих сторон мембраны определялась по формуле:

$$P = \frac{F_{H_2O}}{S \cdot (RH_{in} - RH_{out}) \cdot p_{H_2O}^0}, \quad (36)$$

где F_{H_2O} – поток водяных паров через мембрану, RH_{in} – относительная влажность входящего газового потока над мембраной, RH_{out} – относительная влажность выходящего газового потока под мембраной, $p_{H_2O}^0$ – парциальное давление воды при температуре измерения T .

Поток водяных паров F_{H_2O} через селективный слой рассчитывался по формуле:

$$F_{H_2O} = \vartheta_{flow} \cdot (RH_{out} - RH_{under}) \cdot p_{H_2O}^0, \quad (37)$$

где ϑ_{flow} – скорость газа-носителя, RH_{out} – относительная влажность выходящего газового потока под мембраной, RH_{under} – относительная влажность входящего потока под мембраной, $p_{H_2O}^0$ – парциальное давление воды при температуре измерения T .

Транспорт воды в первапорационном эксперименте (при контакте с жидкой водой) проводился в термостатируемом шкафу, при разных температурах. Мембрана помещалась в стальную ячейку и сверху наливалась вода или раствор соли. Над мембраной поддерживалось постоянное атмосферное давление, а

по стороны пермеата ~ 100 Па. Пары воды, прошедшие через селективный слой, улавливались с помощью стеклянной ловушки, охлаждаемой в термостате до температуры -30 °С (рисунок 75).

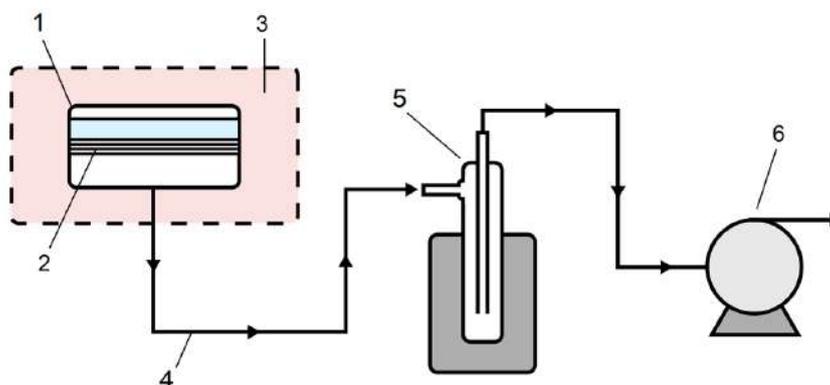


Рисунок 75. Схема установки для первапорационного опреснения воды. (1) Ячейка с раствором, (2) исследуемая мембрана, (3) термостатирующий шкаф, (4) поток воды в пермеате, (5) стеклянная ловушка, охлажденная до – 30 °С, (6) вакуумный насос.

Производительность мембраны рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{M}{S \cdot \Delta t}, \quad (38)$$

где M – масса прошедшей через мембрану воды, S – эффективная площадь мембраны, Δt – время проведения первапорационного эксперимента.

2.6.13.3. Измерение проницаемости по молекулам низших спиртов

Скорость массопереноса молекул низших спиртов исследовалась с помощью газового хроматографа Perkin Elmer Clarus 600. Схема проведения измерений представлена на рисунке 76.

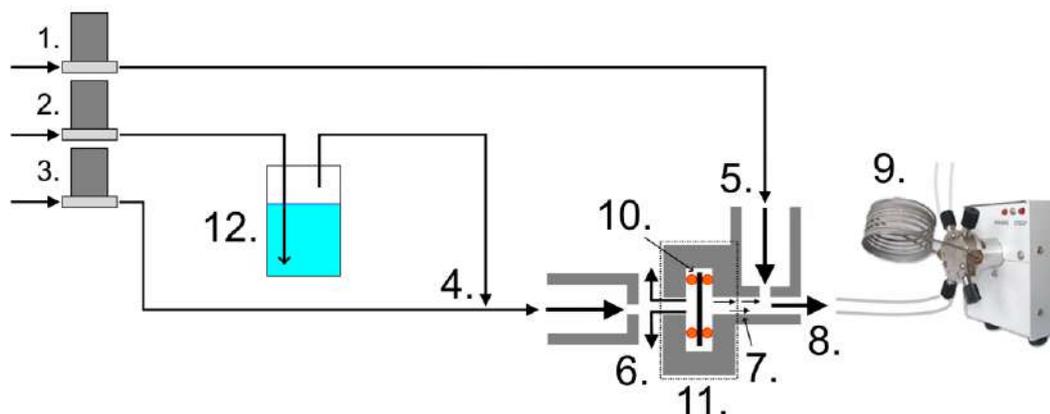


Рисунок 76. Схема экспериментальной установки для исследования транспортных свойств мембран по парам спиртов; 1-3 – регуляторы массового расхода Brooks SLA5850, 4 - смесительный узел, 5 – место входа газа носителя в подмембранное пространство, 6 – часть исследуемых паров, непрошедшая через мембрану, 7 – пары, прошедшие через мембрану, 8 –

смесь прошедших паров с гелием поступает в хроматограф, 9 – петля хроматографа, 10 – исследуемая мембрана, 11 – Стальная ячейка с прижимными кольцами (красно-оранжевые), 12 – стальная емкость с исследуемым спиртом.

Поверхность мембраны обдувалась газом-носителем с различным содержанием спирта. Количество спирта в подаваемой смеси рассчитывалось из соотношения потоков сухого и влажного расходомеров. Скорость потока составляла 200 мл/мин, давление над мембраной поддерживалось постоянным ~ 1 бар. Избыточное давление на входе в петлю хроматографа не превышало $\sim 0,06$ бар. Прошедшие через мембрану пары захватывались газом-носителем и переносились в хроматографическую колонку. Анализ паров проводился при помощи детектора по теплопроводности, разделение газовой смеси проводилось на капиллярной колонке CR-5 (материал колонки – (5%-фенил)-метилполисилоксан, длина – 50 м, внутренний диаметр – 0,53 мм). Содержание спирта в пермеате оценивалось по интегральной интенсивности хроматографического пика относительно калибровочной прямой. Проницаемость мембраны рассчитывали согласно формулам (36) и (37).

2.6.13.4. Измерение ионной проводимости

Транспорт протонов и катионов через мембраны на основе оксида графена исследовался с использованием 4-ех электродной ячейки с рабочими электродами из Pt-проволоки и электродами сравнения Ag|AgCl|3М KCl, подсоединенными к прибору Solartron 1286 (Solartron, Великобритания). Такая схема использовалась для регистрации вольтамперных зависимостей в процессе транспорта ионов при изменении потенциала. Пересечение I-V зависимости с осью Y использовалось для оценки потока ионов через мембрану (рисунок 77).

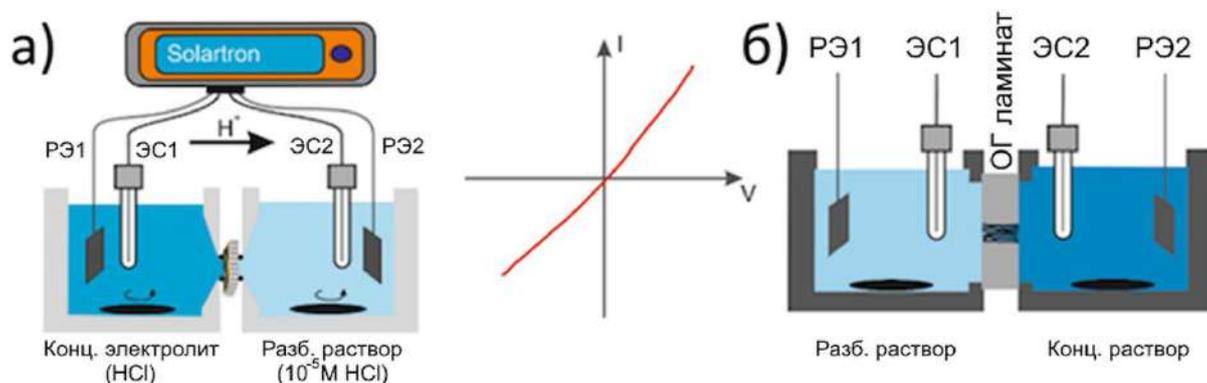


Рисунок 77. 4-ех электродная схема измерения транспорта протонов (а) и катионов (б) через мембрану оксида графена.

2.6.14. Исследование сорбционной емкости бумаг на основе оксида графена по молекулам воды и низших спиртов

Исследование сорбционной емкости по парам воды и спирта исследовалось для толстых бумаг оксида графена, полученных методом фильтрации под давлением (раздел 2.3.3. *Формирование свободстоящих мембран*). Для этого была собрана специальная установка, схема которой приведена на рисунке 78.

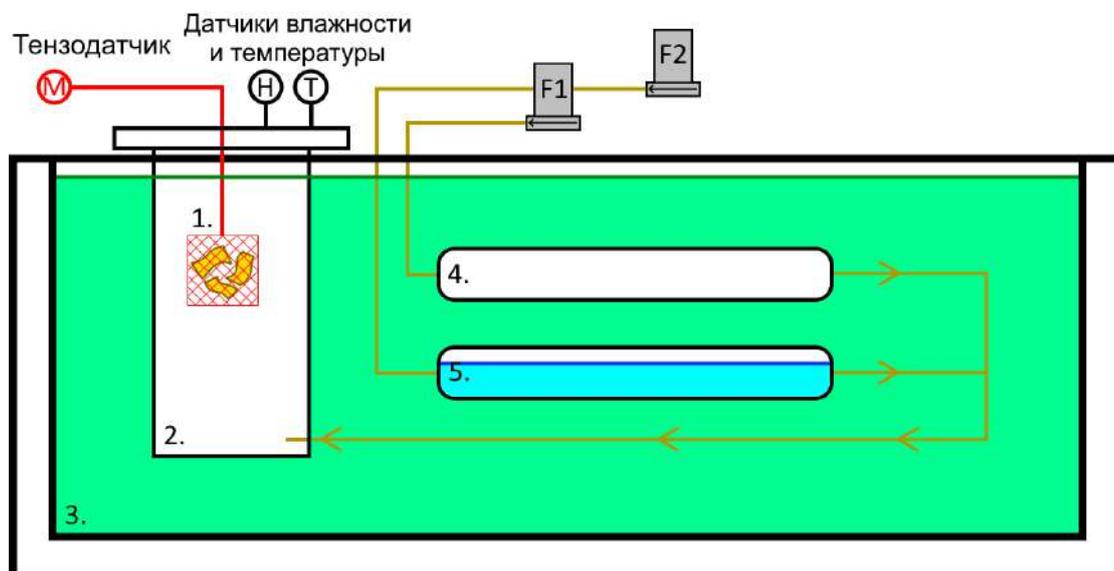


Рисунок 78. Схема измерения сорбционной емкости оксида графена по парам воды и низших спиртов. (1) Медная корзиночка с высушенной бумагой из оксида графена, (2) термостатируемая ячейка, (3) термостатирующая жидкость (тосол), (4) поток сухого газа, (5) поток газа, содержащего пары исследуемой жидкости.

Бумага из оксида графена помещалась в медную корзиночку и подвешивалась на тензодатчик внутри металлической емкости. Датчики влажности и давления, встроенные в крышку емкости, находились на максимально близком расстоянии рядом с медной корзиночкой. Содержание исследуемой жидкости в газовой фазе изменялось при помощи регуляторов массового расхода Brooks SLA5850. Изменение массы оксида графена в процессе сорбции воды или спиртов детектировалось при помощи тензодатчика. Относительную влажность паров воды контролировали при помощи датчика влажности НН 4000. Содержание спиртов в подаваемой смеси рассчитывалось из соотношения влажного потока к сухому ($F2/F1$). Для измерения изотермы сорбции при минимальных колебаниях температуры вся система помещалась в термостат Huber Ministat 240. Колебание температуры в течение всего эксперимента не превышало $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Обсуждение результатов

3.1. Влияние предыстории синтеза оксида графена на микроструктуру и транспортные свойства мембран на его основе

3.1.1. Сравнение микроструктуры и химического состава мембран на основе ОГ-Б и ОГ-Х

Микроструктуру наноллистов оксида графена, полученного при помощи разных методов окисления графита, исследовали при помощи растровой электронной микроскопии. На рисунке 79 представлены микрофотографии оксида графена, нанесенного на кремниевую подложку. Микроструктура наноллистов ОГ-Б и ОГ-Х очень схожа между собой; поэтому показана только одна микрофотография ОГ-Х (рисунок 79 а).

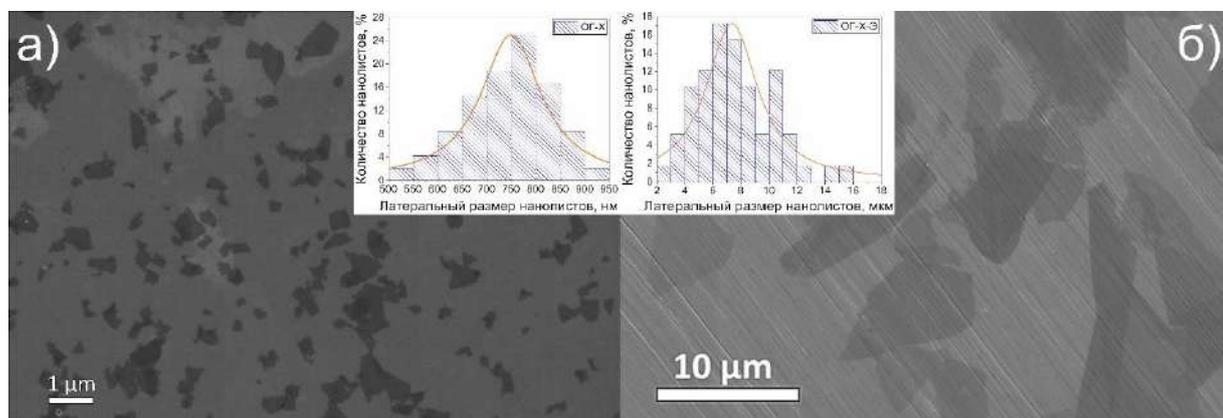


Рисунок 79. Микрофотографии наноллистов ОГ-Х (а) и ОГ-Х по методу *Эйглера* (б).

На основании статистического анализа микрофотографий можно сделать вывод, что синтез оксида графена по методу *Эйглера* позволяет получать наноллисты большего размера (~6-7 мкм), чем модифицированный метод *Хаммерса* и метод *Броди* (~700-800 нм). По всей видимости при высоких температурах синтеза (50-60 °С) оксида графена окисление протекает гораздо интенсивнее, что приводит к образованию большого количества точечных дефектов [117]. Затем эти дефекты укрупняются и объединяются, в результате происходит «разрезание» базальной плоскости на более мелкие фрагменты. В случае низкотемпературного синтеза данный эффект наблюдается в меньшей форме.

Согласно данным РФЭС (рисунок 80 а-е) ОГ-Х обладает наибольшей степенью окисленности, достигая значений $C/O \sim 1,8$, по сравнению с ОГ-Х по методу *Эйглера* (ОГ-Х-Э) - $C/O \sim 1,9$, и ОГ-Б - $C/O \sim 2,6$. Положение пика $C=O$ в спектре ОГ-Х значительно смещено по сравнению с двумя другими образцами в сторону меньших энергий связи. Сигнал, возникающий при 288 эВ, относится к кетонным группам (см. раздел 1.5.5. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия*), которые согласно модели *Димиева-Тура* возникают на границах многочисленных точечных

дефектов в структуре. Относительные интенсивности пиков C=O для ОГ-Б и ОГ-Х по методу Эйглера значительно ниже и смещены в область больших энергий, характерных для C=O связи в карбоксильном фрагменте.

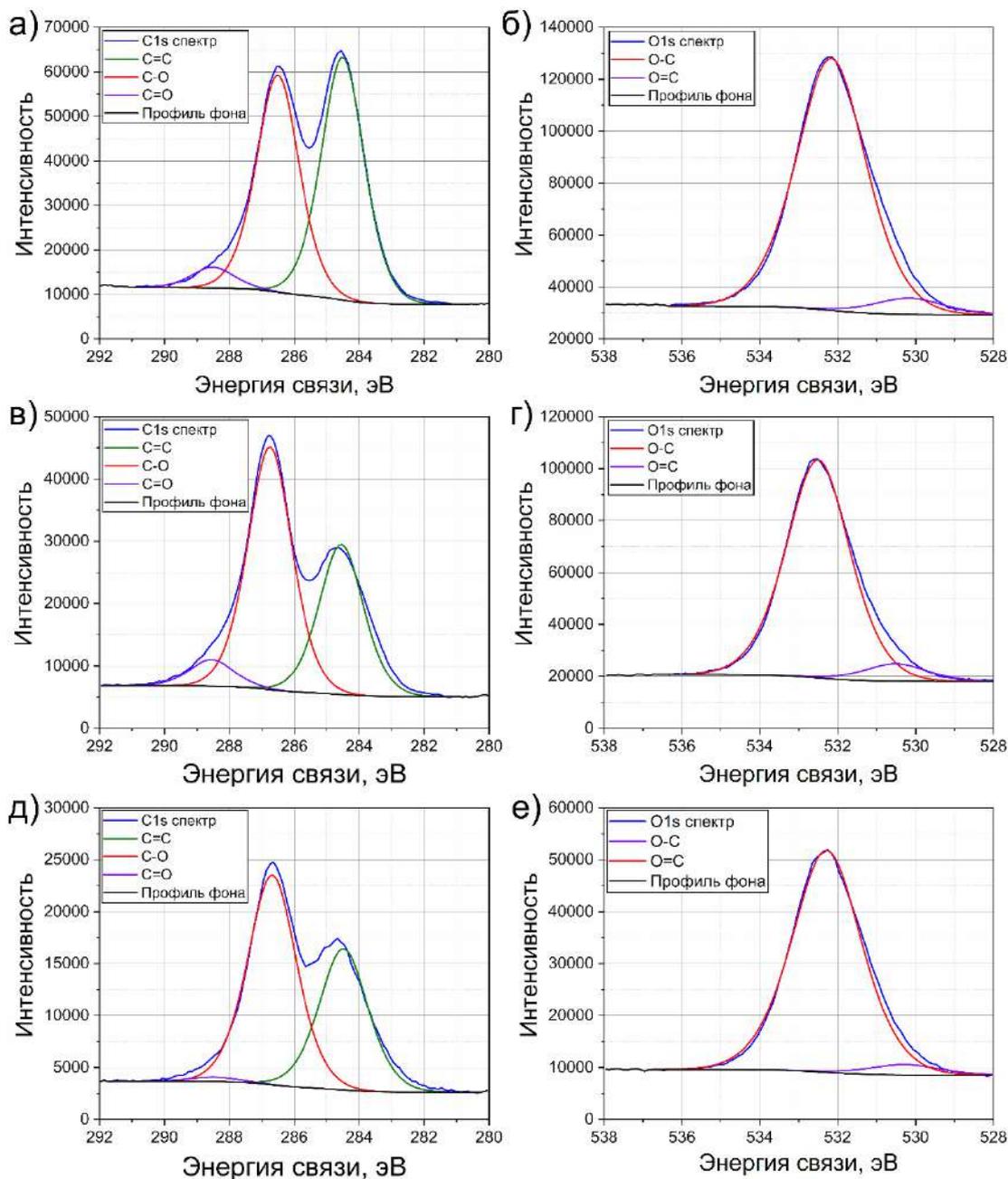


Рисунок 80. Спектры РФЭС для оксидов графена, полученных разными методами окисления графита. (а, в, д) Спектры C1s для ОГ-Б, ОГ-Х и ОГ-Х по методу Эйглера. (б, г, е) Спектры O1s для ОГ-Б, ОГ-Х и ОГ-Х по методу Эйглера.

Более того, соотношение углерода с одинарной связью к углероду с двойной связью (C-O/C=O) достигает ~ 15 для ОГ-Б, ~ 21 для ОГ-Х-Э и только ~ 11 для ОГ-Х (рисунок 81 б). Это свидетельствует о доминирующем вкладе функциональных групп, расположенных на базальной плоскости, по сравнению с краевыми группами. В результате структуры ОГ-Б и ОГ-Х-Э не со-

держат большого количества перекисленных функциональных групп (карбонильных или карбоксильных), и как следствие обладают более однородной структурой с небольшим содержанием точечных дефектов. Следует отметить, что ОГ-Х-Э содержит наибольшее количество гидроксильных и эпоксидных групп (рисунок 81 а), по сравнению с ОГ-Б. Данное различие, по всей видимости, связано с тем, что перманганат калия в кислой среде является более сильным окислителем, по сравнению с хлоратом калия, в результате процесс окисления происходит быстрее и глубже. При этом низкие температуры способствуют протеканию равномерного окисления базальной плоскости графена, без образования значительного количества точечных дефектов и перекисленных атомов углерода.

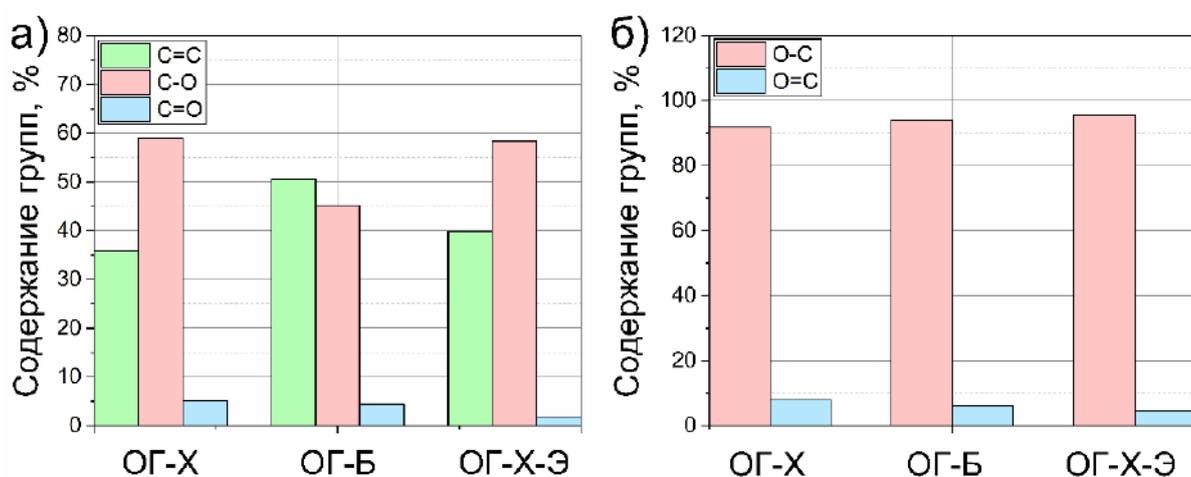


Рисунок 81. Компонентный анализ C1s спектра (а) и O1s спектра (б) для оксидов графена, полученных разными методами окисления графита.

Спектры комбинационного рассеяния света, снятые с соответствующих образцов, показывают смешанные результаты. На рисунке 82 представлены КР спектры для ОГ-Х и ОГ-Б; КР спектр для ОГ-Б-Э не приведен в виду его схожести со спектром ОГ-Х. Исходя из отношения I_D/I_G можно предположить, что ОГ-Б ($I_D/I_G = 0,83$) содержит меньше структурных дефектов, по сравнению с ОГ-Х ($I_D/I_G = 1.02$). К тому же данное предположение отлично согласуется с результатами РФЭС: ОГ-Х содержит больше карбонильных фрагментов, располагающихся только на краевых атомах углерода, по сравнению со структурой ОГ-Б. В результате можно ожидать, что мембрана, полученная из ОГ-Х, будет обладать большей проницаемостью по сравнению с мембраной из ОГ-Б из-за меньшей длины диффузного пути (см. раздел 1.9.1. *Транспорт постоянных газов*). Однако, исходя из соотношения C/O, можно оценить степень функционализации поверхности оксида графена. Она составит ~ 38% и ~ 56% для ОГ-Б и ОГ-Х соответственно. Столь высокие значения свидетельствуют о том, что рассматриваемые соотношения I_D/I_G находятся в левой части графика, изображенного на рисунке 37 а. В результате меньшие значения I_D/I_G напротив свидетельствуют о большей плотности дефектов в структуре. К тому же ОГ-Х-Э, содержащий меньше всего карбонильных фрагментов демонстрирует наибольшее соотношение $I_D/I_G =$

1,40. Таким образом, оценка плотности дефектов на основании КР спектроскопии оказывается нелегитимной для исследуемых образцов.

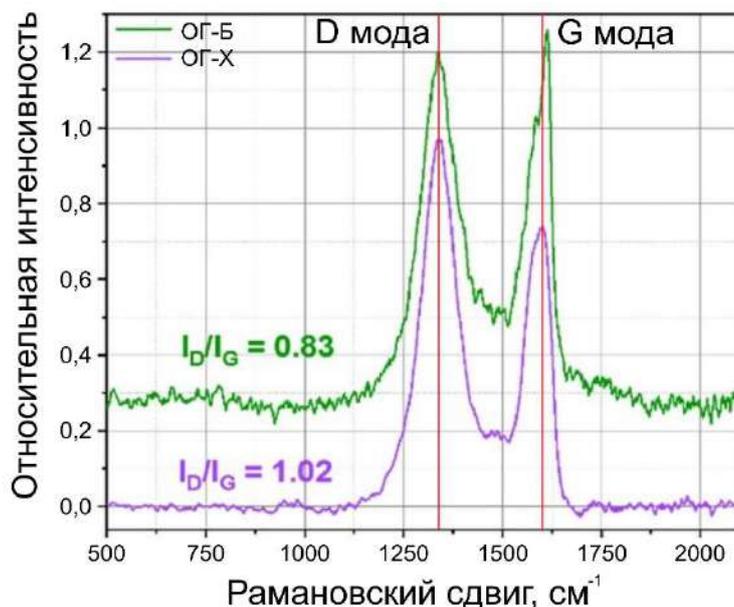


Рисунок 82. КР спектры для ОГ-Б и ОГ-Х. На спектрах указаны основные колебательные моды D и G.

Исследование транспортных свойств проводилось для ультратонких мембран, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку из анодного оксида алюминия. На рисунке 83 представлены микрофотографии сколов исследуемых мембран.

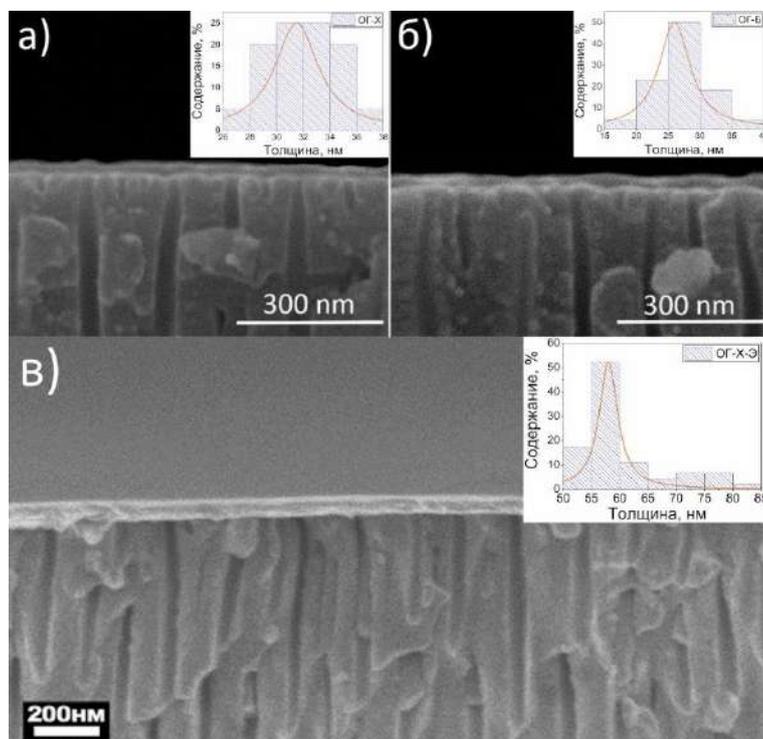


Рисунок 83. Микрофотографии сколов композиционных мембран ОГ-Х (а), ОГ-Б (б), ОГ-Х-Э (в) на пористой подложке из анодного оксида алюминия.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что наноллисты оксида графена равномерно покрывают поверхность пористой подложки, образуя тонкий слой. Согласно полученным результатам, средняя толщина селективного слоя ОГ-Б и ОГ-Х составляла ~ 26 нм и ~ 32 нм, а средняя толщина мембраны ОГ-Х-Э составляла ~ 58 нм.

3.1.2. Сравнение транспортных свойств мембран на основе ОГ-Б и ОГ-Х

Транспортные свойства полученных композитных мембран исследовались по постоянным газам и парам воды. На рисунке 84 представлена зависимость проницаемости селективных слоев от корня из обратной молекулярной массы газа. Согласно уравнению (22) если доминирующим является механизм диффузии *Кнудсена*, то в представленных координатах проницаемости будут располагаться вдоль одной прямой, пересекающей ось Y в точке 0.

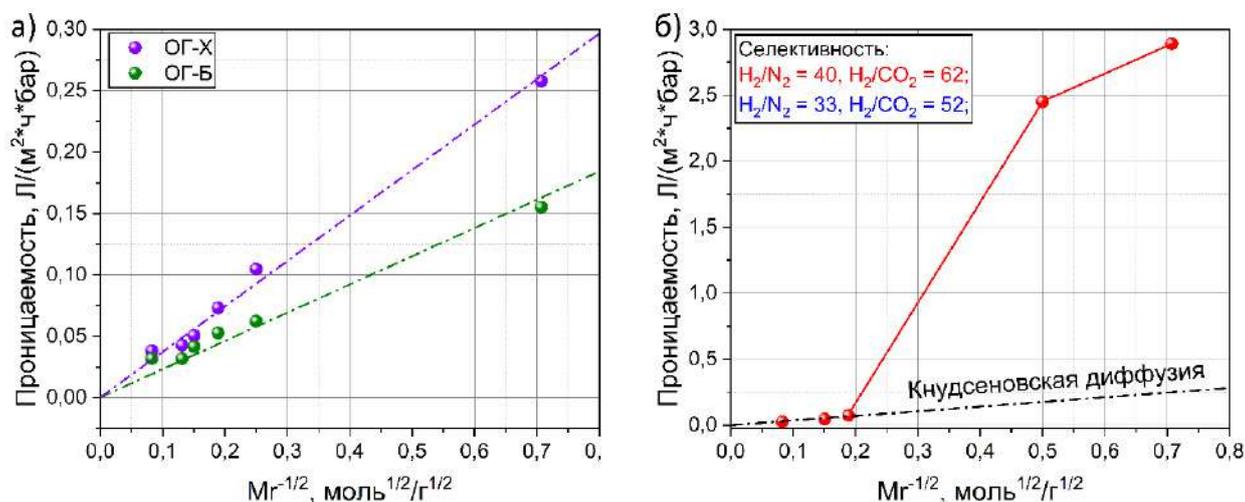


Рисунок 84. Зависимость проницаемости композиционных мембран от обратного корня из молекулярной массы для мембран ОГ-Х, ОГ-Б (а) и ОГ-Х-Э (б).

Из представленных зависимостей видно, что все анализируемые мембраны обладают низкой проницаемостью по постоянным газам, что свидетельствует об их плотной упорядоченной структуре (рисунок 50). Мембраны, полученные из ОГ-Х и ОГ-Б демонстрируют *Кнудсеновский* механизм диффузии, характерный для пор диаметром > 2 нм. Данные поры могут образовываться в нескольких местах: точечные дефекты в структуре базальной плоскости и неравномерности упаковки в результате перекрытия краев наноллистов. В свою очередь мембрана, полученная из ОГ-Х-Э, демонстрирует отличный от *Кнудсеновского* механизма массопереноса. Меньший размер точечных дефектов, в сочетании с большим размером наноллистов значительно увеличивает длину диффузного пути для тяжёлых газов (N_2 , CO_2 , SF_6) при этом практически не замедляя лёгкие газы (H_2 , He). Схожие результаты наблюдались в работах [158], [177], в которых авторы исследовали транспортные свойства мембран ОГ-Б и ОГ-Х со средним латеральным размером $\sim 3,5$ мкм и $\sim 30-33$ мкм. В другой работе [145] было показано, что при увеличении среднего размера листа требуется большая движущая сила для преодоления энергетического барьера диффузии

через мембрану. В результате крупным молекулам становится труднее перемещаться между слоями оксида графена, что снижает их проницаемость. Значительный вклад в транспорт молекул постоянных газов вносит и доступный для транспорта объем между слоями (рисунок 64 а). В ОГ-Х-Э содержится больше всего гидроксильных и эпоксидных групп, располагающихся на базальной плоскости (рисунок 81 а). В результате сильного перекрывания функциональными группами пространства между соседними листами извилистость, а соответственно и конечная длина, пути для крупных молекул (N_2 , CO_2 , SF_6) по сравнению с маленькими (H_2 , He) значительно увеличивается.

Исследуемые мембраны обладают весьма высокой проницаемостью по парам воды, которая находится от ~ 1 до $18 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ в зависимости от влажности подаваемого потока (рисунок 85). Измерение паропрооницаемости мембран происходило в режиме сдвиги, влажность изменялась только в пространстве над мембраной (см. раздел 2.6.13.2. *Измерение проницаемости по молекулам воды*).

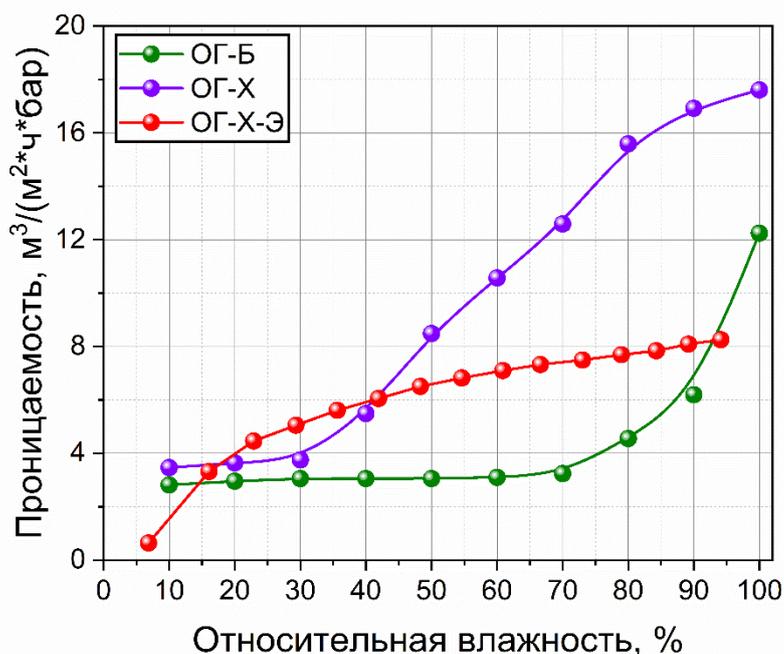


Рисунок 85. Зависимость паропрооницаемости мембран, полученных разными методами окисления графита, от относительной влажности потока.

Следует отметить, что мембрана на основе ОГ-Х обладает наибольшей проницаемостью по сравнению с двумя остальными мембранами. Это связано с высокой степенью окисленности структуры $C/O \sim 1,8$, в результате сорбционная емкость мембран, изготовленных из ОГ-Х, значительно выше, чем для мембраны из ОГ-Б. При этом значительное увеличение паропрооницаемости мембраны из ОГ-Б наблюдается при высоких значениях относительной влажности потока ($> 80\%$).

Таким образом, методами микроскопического и спектроскопического анализа было показано, что оксид графена, полученный по методу Эйглера обладает высокой степенью окисленности структуры с минимальным содержанием дефектов углеродного скелета. Низкие температуры, используемые в данном методе, позволяют также избежать значительного измельчения латерального размера наноллистов, по сравнению с двумя другими методами. В результате сравнительного анализа транспортных свойств полученных мембран, можно заключить, что мембрана, полученная из оксида графена с большим латеральным размером листов (>3 мкм) и содержащего небольшое количество структурных дефектов, позволяет эффективно выделять легкие компоненты (H_2 , He) из газовых смесей. Наибольшая паропроницаемость исследуемых мембран достигается при высоких степенях окисленности структуры и наименьшей средней длине диффузного пути молекул.

3.2. Транспортные свойства мембран, полученных с использованием различных методик формирования селективного слоя.

Транспортные свойства мембранных материалов исследовались также и для различных способов формирования селективного слоя. В качестве исходной суспензии для формирования селективных слоев использовался классический ОГ-Х, поскольку его транспортные характеристики по парам не сильно уступают ОГ-Х-Э, особенно при высоких влажностях с обеих сторон мембраны. При этом синтез ОГ-Х в больших объемах на порядки быстрее и проще, чем синтез ОГ-Х-Э. В качестве методов формирования селективного слоя были выбраны: *вакуумная фильтрация, фильтрация под давлением, нанесение на вращающуюся подложку, послойное нанесение.*

Микроструктура сформированных мембран представлена на рисунке 86. На всех микрофотографиях видно, что селективный слой оксида графена различной толщины распределен равномерно по всей поверхности подложки: анодный оксид алюминия (а), ацетат целлюлозы (б), полиэфирсульфон (в, г). В случае фильтрационных методов отчетливо видно образование отдельных ламелей, состоящих из наноллистов с параллельной ориентацией.

Как уже говорилось ранее на транспортные свойства мембран и эффективность процесса разделения оказывает огромное влияние разупорядочение наноллистов в структуре селективного слоя. Анализируя зависимости газопроницаемости для разных методов нанесения, можно заключить, что мембраны, сформированные методом нанесения на вращающуюся подложку, демонстрируют наименьшую проницаемость среди используемых методов (рисунок 87). Газоплотные свойства таких мембран обеспечивается за счёт образования высокоупорядоченной структуры наноллистов внутри нанометрового селективного слоя.

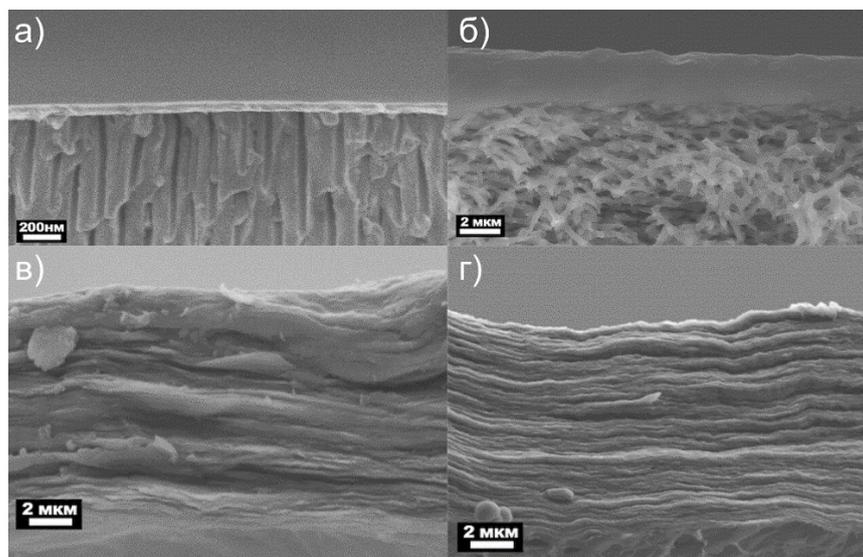


Рисунок 86. Микрофотографии скола/срезов мембран, сформированных различными методами: (а) нанесение на вращающуюся подложку, (б) послойное нанесение, (в) вакуумная фильтрация, (г) фильтрация под давлением.

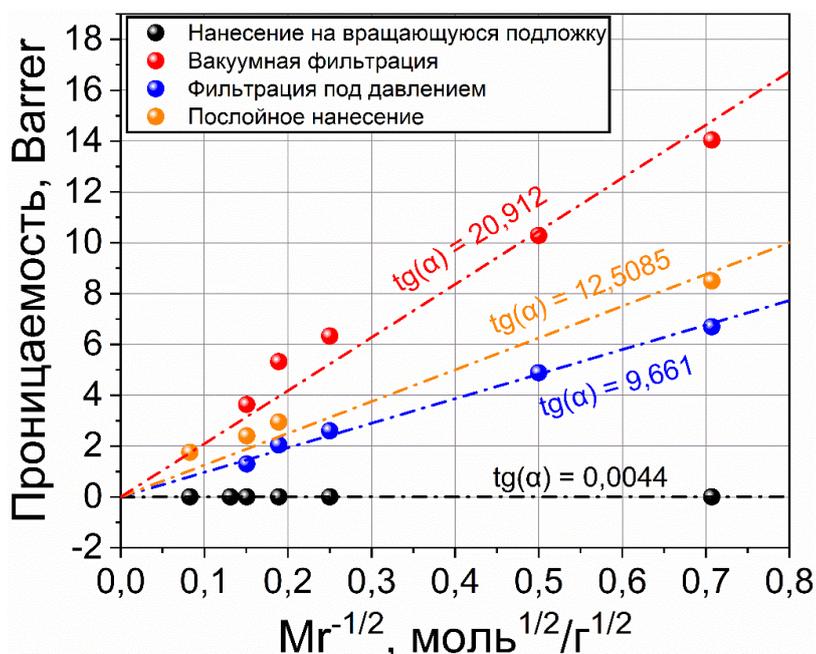


Рисунок 87. Газотранспортные характеристики мембран, сформированных различными методами. На графиках указаны угловые коэффициенты, соответствующие проницаемости по Кнудсеновскому механизму диффузии.

Метод вакуумной фильтрации для формирования селективных слоев микронной толщины оказался самым неэффективным, среди используемых подходов. Структура мембраны не обладала каким-либо упорядочением вдоль направления Z , о чем свидетельствует крайне низкая интенсивность дифракционного пика по сравнению с мембраной, полученной фильтрацией под давлением (рисунок 88). Таким образом в дальнейшей работе метод вакуумной фильтрации практически не будет использоваться для формирования композиционных мембран.

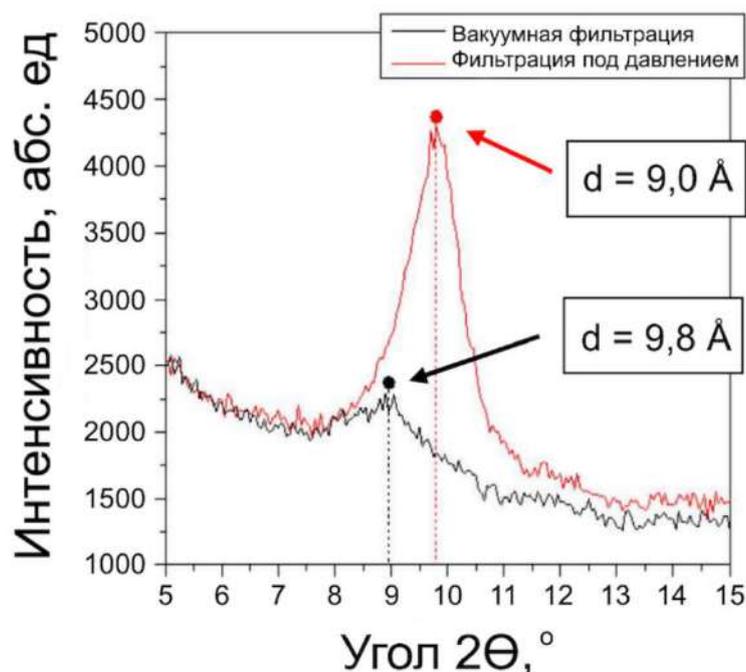


Рисунок 88. Дифракционные картины для мембран, полученных методом вакуумной фильтрации (черная) и фильтрации под давлением (красная).

Анализ микроструктуры селективного слоя проводился с помощью метода широкоугольной рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка. В качестве мембран для анализа были выбраны два крайних состояния микроструктуры: высокоупорядоченное (нанесение на вращающуюся подложку) и разупорядоченное (последовательное нанесение). Параметры микроструктуры исследуемых мембран представлены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры микроструктуры мембран, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку и методом последовательного нанесения.

Способ формирования селективного слоя	Толщина, мкм	q, нм ⁻¹ (d-spacing, нм)		FWHM _{прод.} , Δq/q		FWHM _{попер.} , °	
		Сух.	Влажн.	Сух.	Влажн.	Сух.	Влажн.
Последовательное нанесение	2,12	8,2475 (0,7618)	6,0292 (1,0421)	0,0986	0,1008	27,196	25,16
	0,85	8,4149 (0,7467)	5,9035 (1,0643)	0,08073	0,06991	20,7316	18,9105
Нанесение на вращающуюся подложку	0,05	8,1656 (0,7695)	5,4469 (1,1535)	0,0915	0,0592	12,4757	10,3611

Увеличение толщины селективного слоя приводит к значительному разупорядочению слоев в плоскости мембраны, а также к росту степени «гофрированности» структуры, что значительно сказывается на транспортных свойствах мембраны (см. раздел 2.6.12.2. *Разработка методики количественного описания параметров микроструктуры мембранных материалов*). При этом ультратонкие мембраны, полученные методом нанесения на вращающуюся подложку, обладают существенно большей однородностью и упорядоченностью структуры по всей толщине и вдоль плоскости слоев. Что наблюдается как в сухом состоянии ($d \approx 7,6 \text{ \AA}$), так и в атмосфере с насыщенными водяными парами ($\varphi = 100\%$, $d \approx 11 \text{ \AA}$).

Наблюдаемые различия сильно сказываются на конечной селективности исследуемых мембран для процесса осушения газовых смесей. На рисунке 89 приведена зависимость селективности в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ от толщины мембраны для описанных методов формирования селективного слоя. Видно, что однородная бездефектная структура тонкой мембраны демонстрирует огромные значения селективности, недостижимые для остальных методов. При этом селективность разделения увеличивается с ростом толщины мембраны, что связано со статистическим перекрытием точечных дефектов в структуре нанолистов и, как следствие, увеличении длины диффузного пути для постоянных газов.

Таким образом тонкие селективные покрытия, полученные методом нанесения на вращающуюся подложку, обладают наибольшей упорядоченностью структуры нанолистов. Такие мембраны демонстрируют значительно меньшие величины проницаемостей по постоянным газам по сравнению с мембранами, полученными другими методами нанесения. В результате идеальная селективность разделения в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ для таких мембран достигает $\sim 10^4$ - 10^5 , что может найти применение для процессов осушения воздуха и газовых смесей.

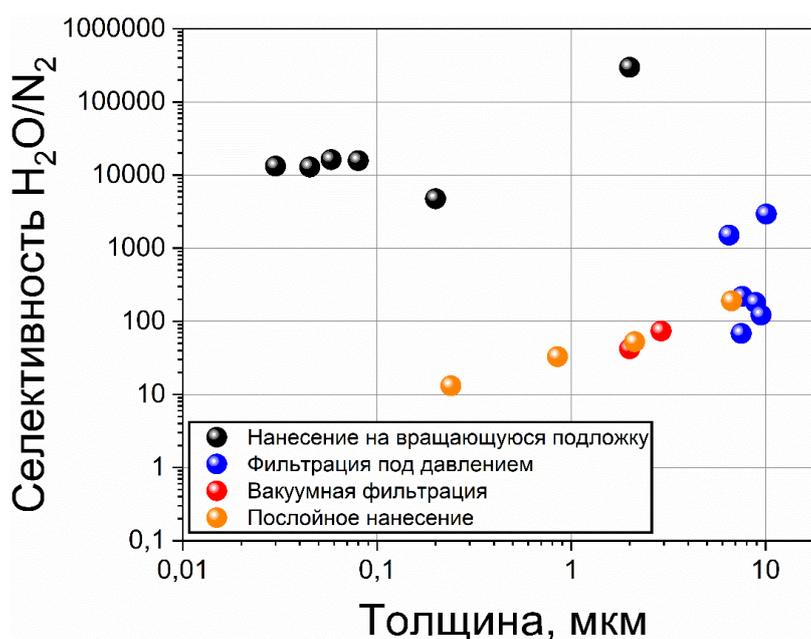


Рисунок 89. Селективность в паре H_2O/N_2 в зависимости от метода формирования селективного слоя и толщины мембраны.

3.3. *In situ* и *In operando* исследование микроструктуры и транспортных свойств мембран на основе оксида графена

Исследование транспортных свойств мембран в режиме *in operando* проводилось для тонкой мембраны (~ 100 нм), полученной методом нанесения на вращающуюся подложку, и толстой мембраны (~ 6 мкм), полученной методом фильтрации под давлением (рисунок 90 а, б). В качестве исходной суспензии использовался ОГ-Х-Э.

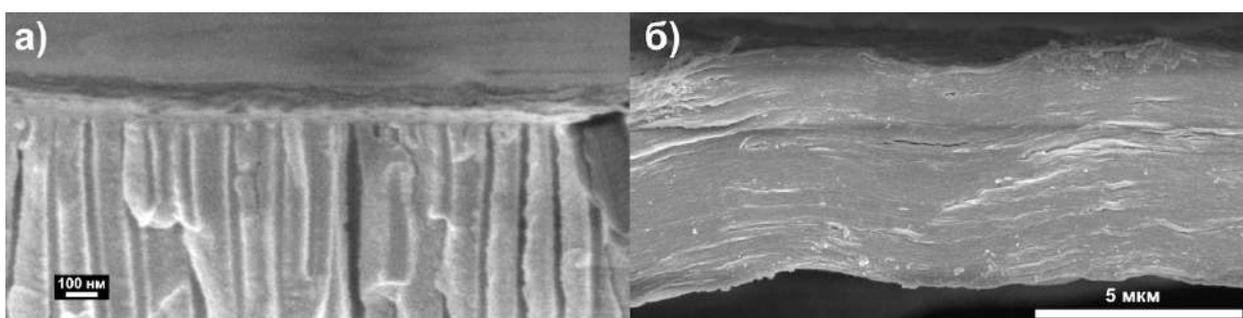


Рисунок 90. Микрофотография скола и среза мембран, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку (а) и фильтрацией под давлением (б)

Обе мембраны демонстрируют хорошо известную зависимость величины межплоскостного расстояния от относительной влажности паров воды, которое изменяется в диапазоне от ~ 7 Å до $12,2$ Å (рисунок 91 а, б).

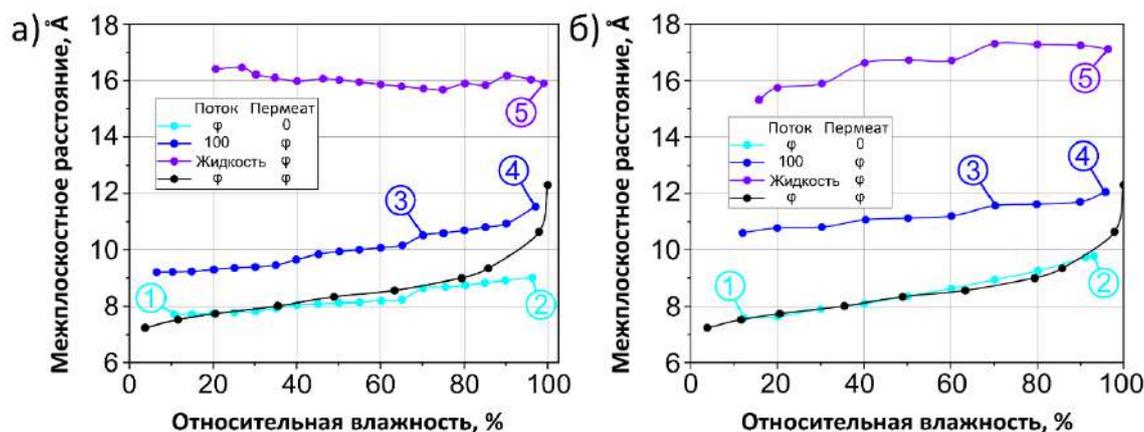


Рисунок 91. Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности паров воды для тонкой (а) и толстой (б) мембран.

Мембраны, выдержанные при определенной влажности, показывают однородное распределение межплоскостных расстояний (σ_d) и узкое распределение взаимных ориентаций («гофрированности») наноллистов (σ_ϕ) во всём диапазоне относительных влажностей (рисунок 92 а, б).

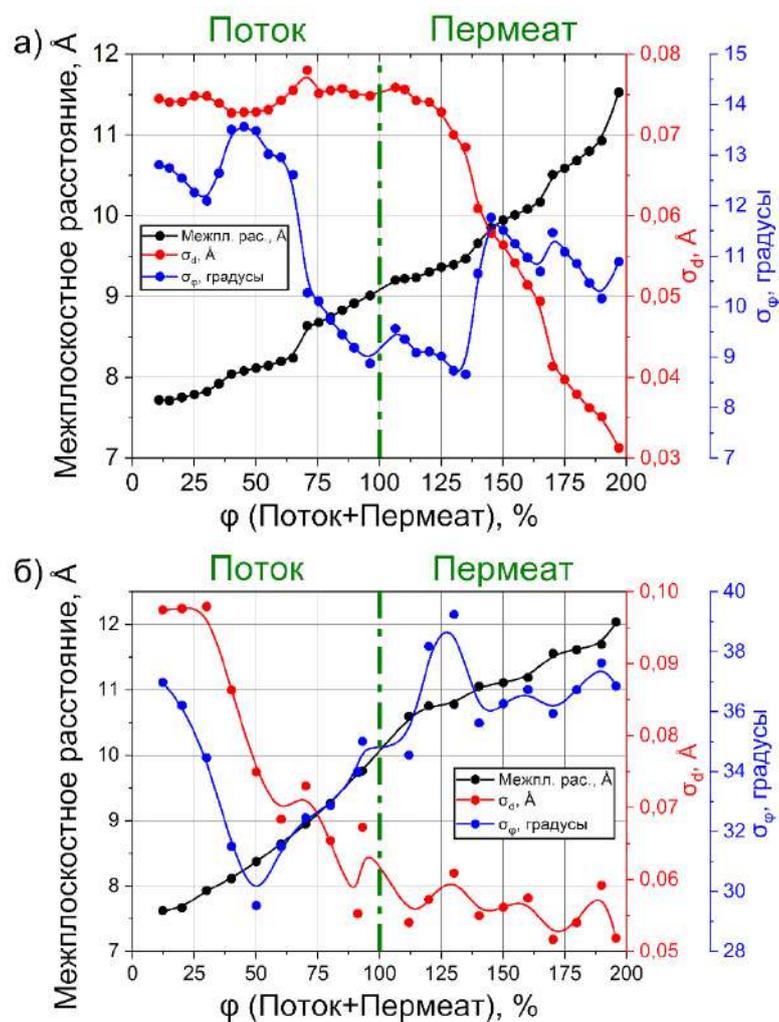


Рисунок 92. Распределение межплоскостных расстояний (σ_d) и взаимных ориентаций нанолayers (σ_ϕ) для тонкой (а) и толстой (б) мембран.

Предполагалось, что разное парциальное давление паров воды со стороны потока и пермеата будет создавать в мембране градиент активности, и межплоскостные расстояния будут монотонно изменяться по всей толщине мембраны, соответствуя этому градиенту. Таким образом, измерение межслоевого расстояния в режиме *in operando* состояло из отдельных экспериментов с варьируемой влажностью на стороне потока и пермеата. Проницаемость мембраны измерялась одновременно с проведением дифракционного эксперимента.

Значения межплоскостных расстояний для мембран, находящихся в градиенте активности паров воды, значительно отличаются от таковых, полученных в *in situ* эксперименте без градиента активности. При увеличении парциального давления со стороны потока величина двумерной щели изменяется от ~ 7 до 9 \AA , а при увеличении парциального давления со стороны пермеата происходит дальнейшее увеличение двумерной щели до $\sim 11,2 \text{ \AA}$. В целом, межплоскостные расстояния, полученные в *in operando* эксперименте, совпадают с таковыми для равновесного эксперимента, рассчитанных при средних значениях парциального давления на мембране ($P_{cp} =$

$\frac{P_{\text{поток}} + P_{\text{пермеат}}}{2}$). Следует отметить, что наблюдаемое межплоскостное расстояние в условиях эксплуатации демонстрирует весьма узкое распределение, что свидетельствует об однородности межплоскостных расстояний по всей толщине мембраны. Это противоречит общему мнению о линейном градиенте активности воды, в результате которого будет наблюдаться постепенное изменение величины двумерной щели по мере продвижения вглубь мембраны. Зависимость распределения межплоскостного расстояния от глубины мембраны можно исследовать, изменяя наклон мембраны относительно падающего рентгеновского пучка (рисунок 93).

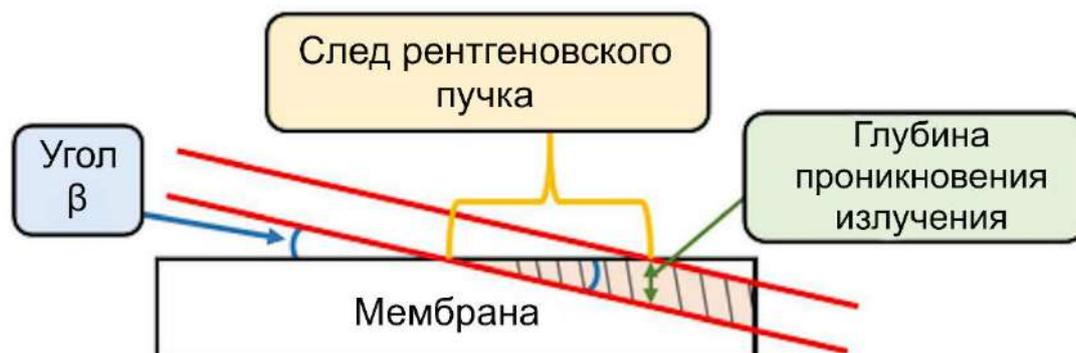


Рисунок 93. Схема измерения межплоскостных расстояний в зависимости от глубины проникновения рентгеновского излучения.

При геометрии скользящего пучка на глубину проникновения рентгеновского излучения сильно влияет угол падения (β), который ограничен как поперечным размером образца, так и поглощение излучения образцом. Глубина проникновения может быть непосредственно оценена из геометрических соображений:

$$Z = l \cdot \operatorname{tg}(\beta), \quad (39)$$

где l – след рентгеновского излучения, β – угол падения пучка относительно плоскости мембраны.

Таким образом были получены зависимости межплоскостных расстояний от угла падения рентгеновского пучка при определенных значениях относительной влажности со стороны потока и со стороны пермеата (рисунок 94 а, б).

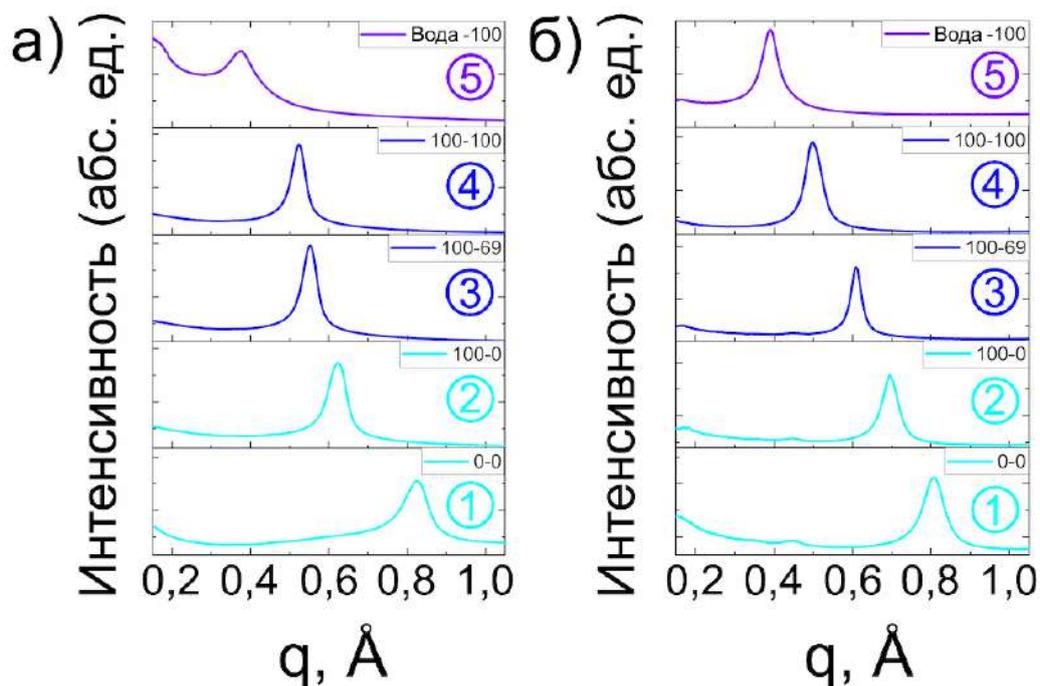


Рисунок 94. Интегральные дифракционные картины, снятые при определенных значениях относительной влажности со стороны потока и пермеата для толстой (а) и тонкой (б) мембран. Первая цифра в легенде обозначает влажность со стороны потока, а вторая – со стороны пермеата.

Однако, все дифракционные картины, полученные при сканировании по глубине мембраны, демонстрируют весьма узкие пики, находящиеся практически на одном и том же положении для всех исследуемых значений относительной влажности потока (рисунок 95). Более того, дифракционная картина, полученная при критическом угле падения и представляющая собой сигнал от самого верхнего слоя толщиной в несколько нанометров (< 10 нм), демонстрирует аналогичную величину двумерной щели (рисунок 96).

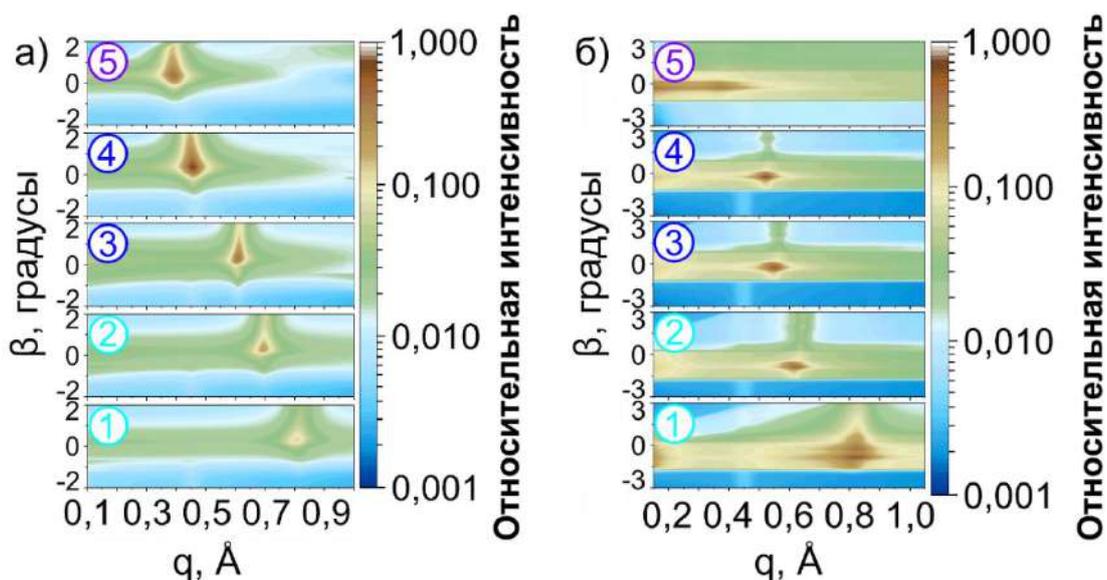


Рисунок 95. Профили сканов по глубине, полученные при разных значениях влажности в потоке и пермеате для тонкой (а) и толстой (б) мембран.

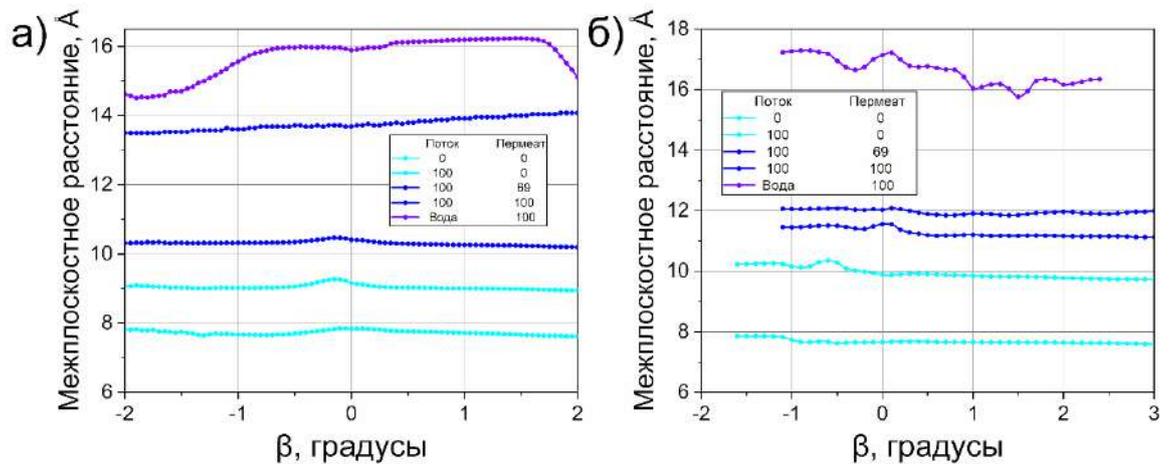


Рисунок 96. Зависимость межплоскостного расстояния в зависимости от угла падения рентгеновского излучения для тонкой (а) и толстой (б) мембран.

Важно отметить, что как тонкие, так и толстые мембраны демонстрируют схожее поведение межплоскостного расстояния. В толстых мембранах отклонение межплоскостного расстояния от среднего наблюдается сильнее, чем в тонких мембранах, однако величина отклонения не превышает 15% (рисунок 96). Было обнаружено, что на профиль дифракционного пика для обоих типов мембран в большей степени оказывает влияние относительная влажность со стороны потока или пермеата, нежели глубина сканирования (рисунок 95). Полученные результаты говорят о крайне низком градиенте активности внутри мембраны. В свою очередь, уширение дифракционного пика в экспериментах *in operando* и *in situ* может быть использовано для определения равновесного градиента активности воды в мембране. Перепад парциального давления (активности) воды в селективном слое может быть вычислен по следующей формуле:

$$dP(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}) = \frac{\sigma_{d, \text{in operando}}(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}) - \sigma_{d, \text{in situ}}(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}})}{dD/dP}, \quad (40)$$

Где $\sigma_{d, \text{in operando}}$ – это разница межплоскостных расстояний в *in operando* эксперименте, $\sigma_{d, \text{in situ}}(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}) = \frac{\sigma_{d, \text{in situ}}(\varphi_{\text{вход.}}) + \sigma_{d, \text{in situ}}(\varphi_{\text{вых.}})}{2}$ – разница межплоскостных расстояний в *in situ* (равновесном) эксперименте, dD/dP – представляет собой тангенс угла зависимости межплоскостного расстояния от парциального давления паров. Важно отметить, что максимальное рассчитанное значение градиента парциального давления в мембране не превышает 45% отн. влажности (φ) во всех условиях эксплуатации. Более того, это указывает на уменьшение градиента активности при увеличении межплоскостного расстояния между слоями. Анализ уширения дифракционных пиков показывает, что как толстые, так и тонкие мембраны демонстрируют весьма близкие градиенты парциального давления. Данный факт указывает на наличие внешних факторов, ограничивающих реальную проницаемость мембран.

Рассчитанный градиент давления воды позволяет оценить проницаемость мембран на основе оксида графена по молекулам воды с учётом фактического перепада давления:

$$P(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}) = F(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}) / dP(\varphi_{\text{вход.}}; \varphi_{\text{вых.}}). \quad (41)$$

В указанных расчётах учитывается поток воды через мембрану оксида графена, полученный в режиме *in operando*. Величина потока изменяется на ~ 2 порядка в зависимости от относительной влажности с обеих сторон мембраны (рисунок 97).

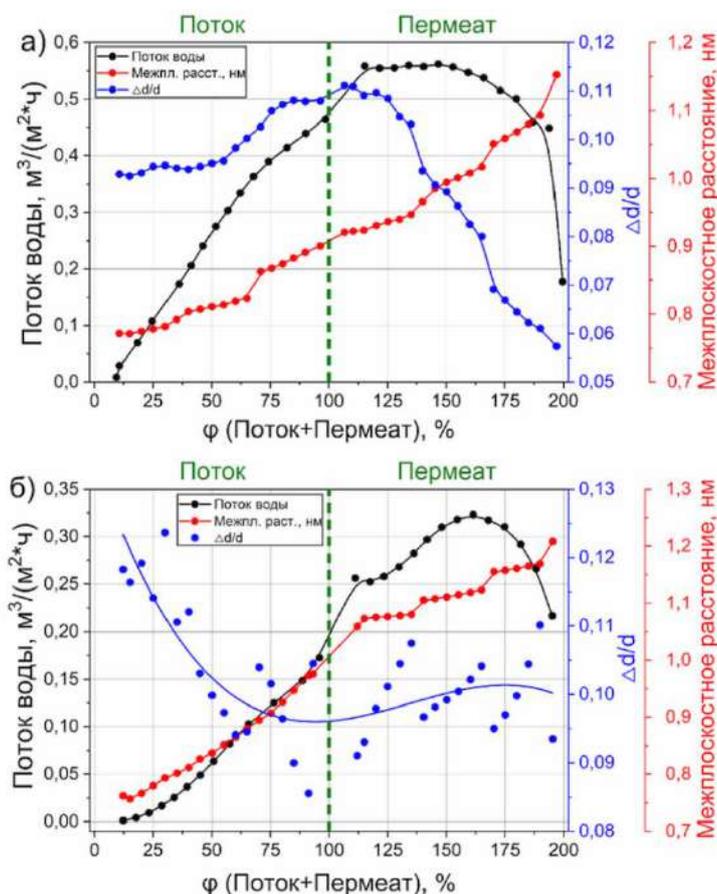


Рисунок 97. Экспериментально рассчитанные потоки воды через тонкую (а) и толстую (б) мембраны в зависимости от парциального давления со стороны потока и пермеата.

Поток увеличивается с $1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot м $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ ($\sim 0,008$ м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1}$) для оксида графена в сухом состоянии и до $7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot м $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ ($\sim 0,56$ м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1}$) в насыщенных водяных парах. Значительное изменение в величине потока напрямую зависит от градиента активности (движущей силы), однако максимальное значение потока достигается не при максимальной разности давлений. Это свидетельствует о значительном увеличении проницаемости мембраны с повышением влажности со стороны пермеата. С учётом перепада давления с обеих сторон селективного слоя проницаемость оксида графена может быть оценена в диапазоне от $\sim 0,25$ м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1} \cdot$ бар $^{-1}$ до ~ 200 м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1} \cdot$ бар $^{-1}$. Далее, с учётом реального перепада давления, полученного из уравнения (41), реальная проницаемость мембраны находится в диапазоне от $\sim 0,25$ м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1} \cdot$ бар $^{-1}$ в сухом состоянии до ~ 3000 м $^3 \cdot$ м $^{-2} \cdot$ ч $^{-1} \cdot$ бар $^{-1}$ при максимальных влажностях потока с обеих сторон селективного слоя (рисунок 98 а). Данная зависимость напрямую связана с величиной двумерной щели, увеличивающейся от ~ 7 Å до ~ 12 Å.

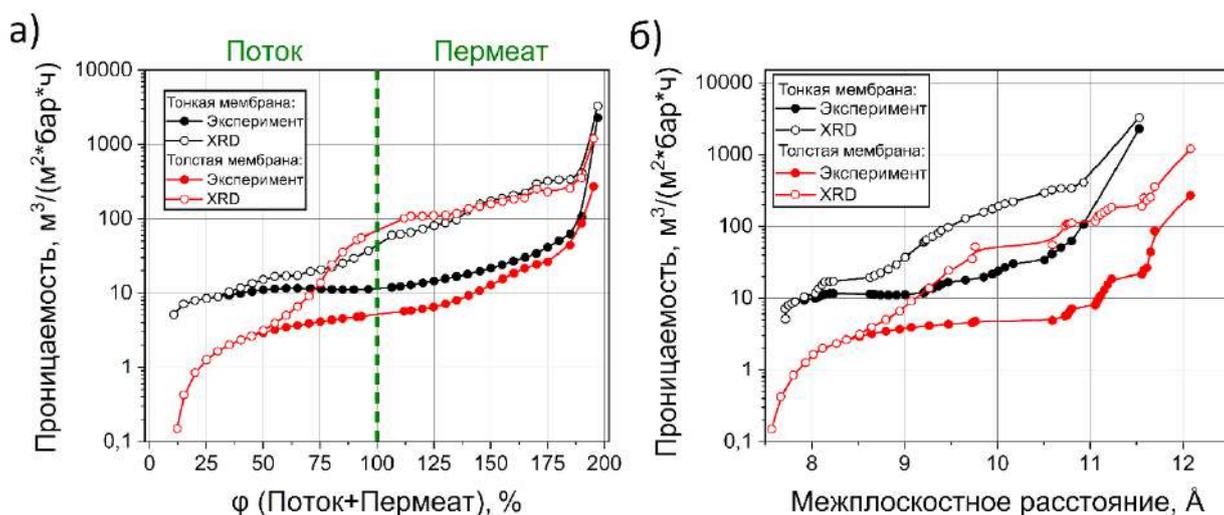


Рисунок 98. Номинальная и реальная проницаемость мембран на основе оксида графена в зависимости от влажности с обеих сторон селективного слоя (а). Зависимость проницаемости мембран от межплоскостного расстояния в *in operando* эксперименте (б).

Учитывая огромную разницу в толщинах мембран (100 нм и 6 мкм), результирующая проницаемость оксида графена находится в широком диапазоне значений от $1,11 \cdot 10^5$ до $4,44 \cdot 10^5$ Barrer. Более того, значения проницаемости для толстой мембраны могут достигать $73 \cdot 10^6$ Barrer, согласно лабиринтному транспорту [155]. Полученные значения превосходят даже самые смелые оценки предельной скорости транспорта молекул воды через оксид графена [178]. Это также говорит о том, что процесс транспорта молекул воды не ограничивается величиной перепада давления, по крайней мере для тонких мембран. Поскольку в нанощелях оксида графена перенос молекул воды ничем не ограничивается, то основное падение скорости транспорта связано с границами раздела окружающая среда-оксид графена.

Можно заметить, что межплоскостное расстояние внутри мембраны в *in operando* эксперименте не равняется равновесному межплоскостному расстоянию в *in situ* эксперименте вне зависимости от влажности с обеих сторон мембраны. Результат особенно удивителен, поскольку не предполагает ограничений в массопереносе ни со стороны потока, ни со стороны пермеата. Объяснение такого необычного поведения межплоскостного расстояния в *in operando* условиях требует понимания механизма массопереноса воды между слоями оксида графена. Согласно общепринятой модели растворения-диффузии (уравнение (12)) изменение проницаемости мембраны отражает как количество перемещающихся молекул (сорбционную емкость), так и энергию активации диффузии. Предполагается, что оба параметра напрямую связаны с размером двумерной щели. График зависимости проницаемости мембран от величины межплоскостного расстояния демонстрирует характерный излом при ~ 8 Å (рисунок 98 б). Ранее этот излом был связан с изменением механизма транспорта от прыжкового механизма диффузии к непрерывному по-

току внутри наноканалов [27]. Последующее увеличение проницаемости приводит к её экспоненциальному росту. Важно отметить, что оба этих механизма включают в себя поглощение/конденсацию транспортируемых молекул (с выделением тепла) со стороны потока и испарение (с поглощением тепла) на стороне пермеата.

Расчёты активационного барьера транспорта молекул воды через оксид графена были выполнены ранее коллегами в работах [27], [167]. Анализируя температурную зависимость массопереноса при различной относительной влажности, было показано, что энергетический барьер транспорта молекул практически не изменяется при парциальных давлениях $P/P^0 > 0,3$. Практически постоянный энергетический барьер предполагает один и тот же процесс ограничения массопереноса между слоями оксида графена в широком диапазоне относительных влажностей потока. Следует отметить, что весьма высокие активационные барьеры для молекулярной диффузии воды, рассчитанные в работе [167], противопоставляются беспрепятственному транспорту воды в нанощелях оксида графена описанному выше. Учитывая зависимость межплоскостного расстояния от активности водяных паров, можно предположить, что конденсация и испарение молекул воды напрямую влияет на размер нанощелей и, как следствие, эффективность массопереноса. Это совпадает с вероятным ограничением скорости теплопередачи между двумя сторонами мембраны, где происходит конденсация и испарение молекул воды (рисунок 99). Из-за испарения молекул воды на границе оксид графена-воздух происходит значительное охлаждение поверхности, что было выявлено при оценке температуры на выходной плоскости мембраны (рисунок 100).

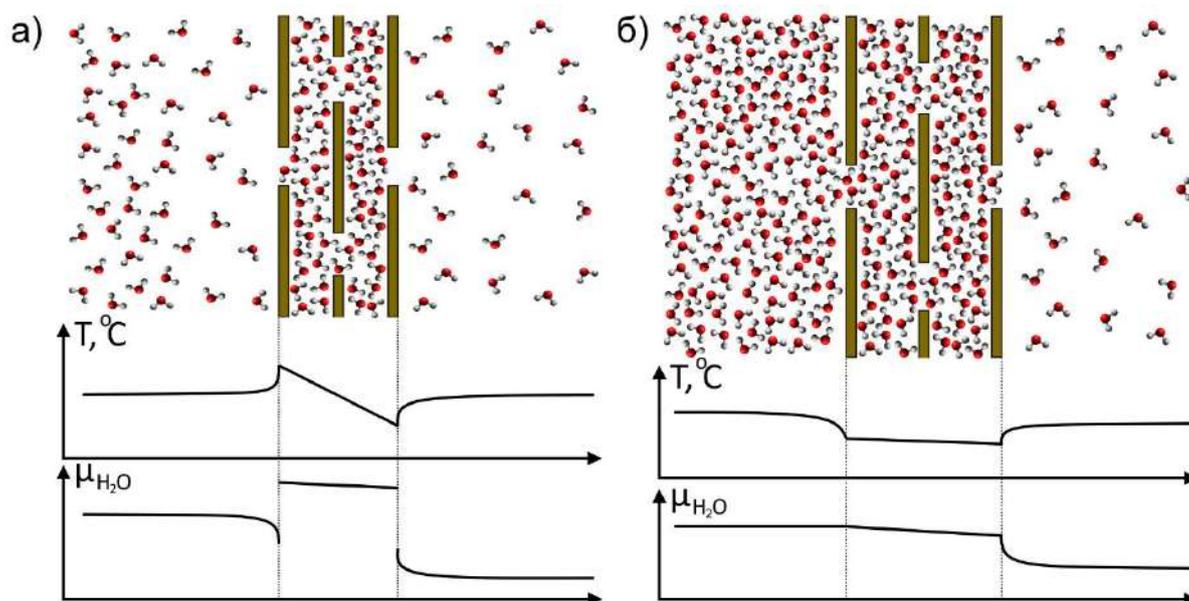


Рисунок 99. Схематическое изображение профилей температуры и активности воды по всей толщине мембраны при транспорте паров (а) и первапарации.

Испарение приводит к снижению температуры $\sim 6^\circ\text{C}$ при использовании насыщенных паров со стороны потока и $\sim 10\%$ ф со стороны пермеата. Важно отметить, что уменьшение температуры на выходной плоскости мембраны сильно влияет на максимально достижимое давление насыщенных паров, снижая его $\sim 20\%$ при переохлаждении на 5°C .

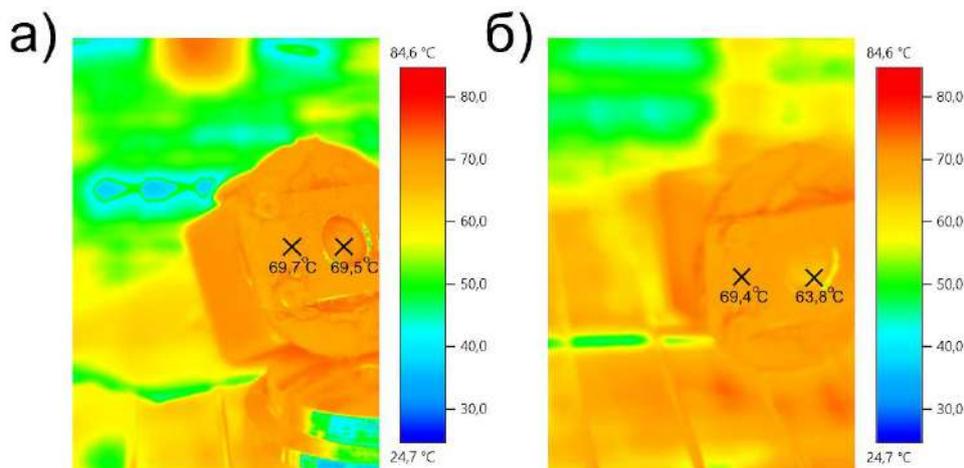


Рисунок 100. Инфракрасные снимки мембран в процессе газового транспорта (а) и первапорации (б).

Транспорт молекул в конденсированном состоянии через оксид графена хорошо подтверждается результатами дифракционного эксперимента в *in operando* экспериментах по первапорации воды. Они показывают, что межплоскостное расстояние в процессе массопереноса равняется равновесному значению для оксида графена, погруженного в жидкость, вне зависимости от относительной влажности потока на стороне пермеата (рисунок 101).

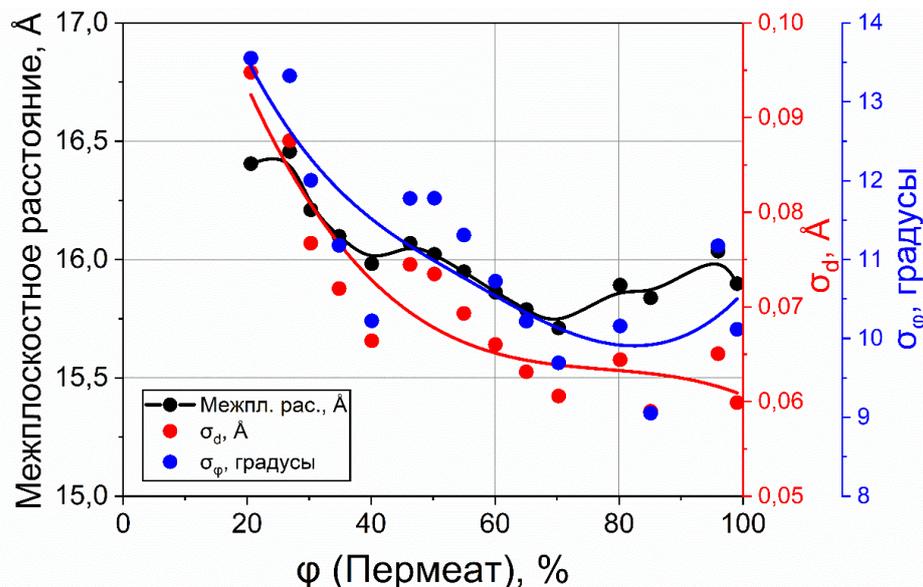


Рисунок 101. Параметры микроструктуры мембраны в зависимости от относительной влажности со стороны пермеата с жидкой водой со стороны потока.

Сканирование мембраны по глубине в процессе первапорации не показало существенных изменений межплоскостного расстояния (рисунок 95 а, б). В отличие от транспорта паров, при

первапорации не происходит экзотермической конденсации на входе в мембрану, что не вызывает изменений в активности молекул воды (рисунок 98 а, б). Снижение активности происходит только на выходе из мембраны, что иллюстрируется резким падением температуры на ~ 6 °С. Важно отметить, что при устранении конденсационных ограничений со стороны потока, первапорационные эксперименты позволяют достичь максимального перепада давления внутри мембраны. Данное наблюдение хорошо согласуется с большим градиентом активности и большей шириной пиков. При использовании интенсивного отвода прошедших молекул воды со стороны пермеата можно обеспечить практически нулевую активность молекул воды на этой стороне. В таких условиях поток молекул через селективный слой будет максимальным, равным потоку испаряющейся с ровной поверхности воды.

Таким образом, при помощи исследований в режиме *in operando* была показана однозначная зависимость между проницаемостью мембран на основе оксида графена по молекулам воды и величиной двумерной щели. Изменение межплоскостного расстояния от ~ 7 Å до ~ 16 Å приводит к изменению проницаемости воды более чем на три порядка от $< 0,25$ м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹ до ~ 200 м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹. Активность молекул воды на границах раздела окружающая среда-оксид графена определяет реальный размер двумерной щели по всей толщине мембраны. При всех условиях эксплуатации мембраны распределение межплоскостных расстояний остается очень узким по сравнению с ожидаемым в рамках массопереноса по механизму растворения-диффузии. Данный факт был получен с использованием сканирования селективного слоя по глубине при помощи дифракционных экспериментов со скользящим падением пучка. Узкое распределение межплоскостных расстояний позволяет предположить максимальную проницаемость для мембраны на основе оксида графена по парам воды ~ 3000 м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹, что является первым экспериментальным доказательством беспрепятственного массопереноса молекул воды через селективный слой оксида графена. Полученные значения противоречат высоким активационным барьерам для молекулярной диффузии воды, составляющим 20-40 кДж/моль. Это несоответствие объясняется значительным перепадом температуры на мембране, достигающим ~ 6 °С, что свидетельствует о сильном ограничении теплопереноса на границах раздела фаз. При сохранении максимального градиента активности воды для свободностоящей мембраны в процессе первапорации был достигнут максимальный поток ~ 2 кг·м⁻²·ч⁻¹ (25 °С), аналогичный потоку воды, испаряющейся с плоской поверхности. Полученные результаты являются крайне важными для применения мембран на основе оксида графена в технологиях осушения газов и первапорации и раскрывают пути достижения максимальной производительности при их использовании.

3.4. Модификация межслоевого пространства мембран на основе оксида графена при помощи углеродных наночастиц.

На эффективность массопереноса воды через селективный слой на основе оксида графена оказывает значительное влияние величина трансмембранного давления. При значительных перепадах давления происходит уплотнение мембраны в результате чего значительно уменьшается межплоскостное расстояние, что приводит к существенному падению производительности мембраны в процессах осушения газа [179] и фильтрации [180]. Для предотвращения уплотнения структуры оксида графена под воздействием внешнего избыточного давления и создания упругих несжимаемых каналов, в межслоевое пространство вводились гидрофильные наночастицы (углеродные наноленты (УНЛ-ОГ) и фуллеренолы (Ф-ОГ)).

3.4.1. Микроструктура и химический состав композитных мембран с углеродными наночастицами

Идеальные варианты микроструктуры композитных мембран схематично представлены на рисунке 102 (а, б). Предполагается, что углеродные наночастицы будут равномерно распределены между слоями оксида графена, образуя гибкие устойчивые к перепаду давления наноканалы. Согласно результатам РЭМ, внедрение углеродных наночастиц не приводит к каким-либо существенным изменениям в микроструктуре формируемых покрытий. Селективные слои, полученные методом нанесения на вращающуюся подложку, со свойственными им складками равномерно распределены по поверхности пористой подложки анодного оксида алюминия (рисунок 102 в, г).

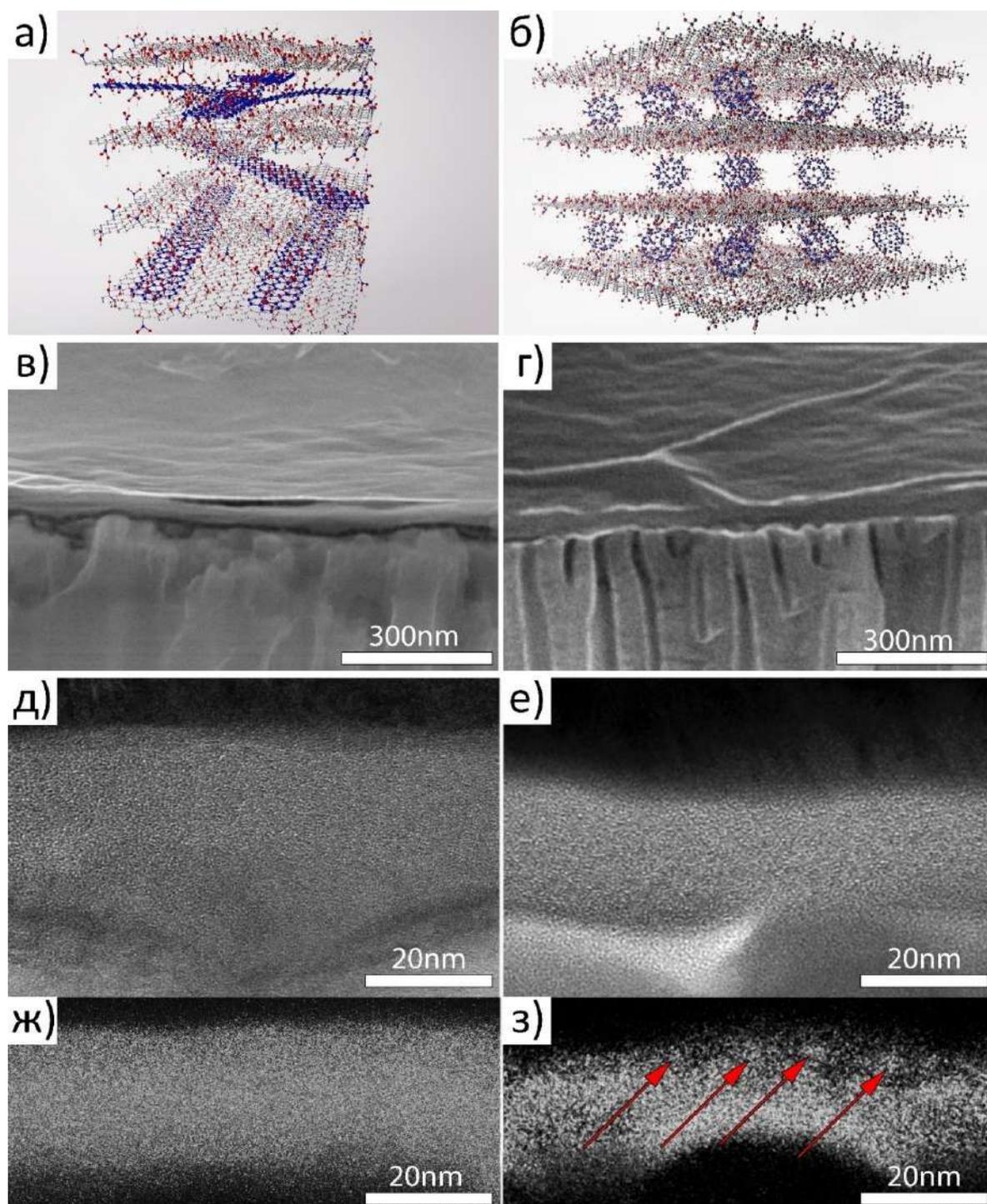


Рисунок 102. Схематичное представление микроструктуры композитных мембран, содержащих наноленты (а) и фуллеренолы (б). РЭМ и ПЭМ изображения сколов композитных мембран, содержащих наноленты (в, д) и фуллеренолы (г, е). Изображения энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии К края углерода для мембран, содержащих наноленты (ж) и фуллеренолы (з). Из-за высокой локальной атомной плотности углерода в фуллеренолах (> 80 атомов/ нм^3) по сравнению с оксидом графена (~ 50 атомов/ нм^3) их можно различить по более ярким пятнам и неоднородностям в структуре селективного слоя. Красные стрелки на (з) указывают их примерное расположение.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения скола мембраны демонстрирует разупорядочения в ламеллярной структуре селективного слоя (рисунок 102 д, е), однородного по всей толщине (рисунок 102 ж, з). Внедрение фуллеренолов между слоями оксида графена проявляется в виде ярких неоднородных пятен, наблюдаемых на микрофотографии энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии К края углерода (показаны красными стрелочками на рисунке 102 з). Действительно, согласно полуэмпирическим расчётам структуры оксида графена [26] и фуллеренолов, последние демонстрируют гораздо большую атомную плотность углеродных атомов (> 80 атомов/нм³) по сравнению с оксидом графена (~ 50 атомов/нм³). Повышенная локальная плотность атомов углерода приводит к излишнему поглощению/рассеянию электронов атомами углерода, что может быть обнаружено при помощи энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии К края углерода. К сожалению, аналогичный подход в случае нанолент оказался неприменим, в виду их плоской формы и схожего с оксидом графена химического состава.

Согласно микрофотографиям РЭМ, толщина селективного слоя составляет ~ 30 -45 нм (таблица 4, рисунок 102 в, г). Значительный разброс в значениях связан с погрешностью определения толщины ультратонких покрытий, а также с возможным утолщением селективного слоя на месте скола/среза. Однородность покрытия также подтверждалась методом КР спектроскопии в режиме картирования (таблица 4, рисунок 103). Максимальное отклонение интенсивностей по всей исследуемой площади не превышало 25%, что предполагает равномерное покрытие подложки. Кроме того, усредненная интенсивность КР спектров позволила рассчитать пористость селективного слоя согласно методу, предложенному в работе [181]. Действительно, примерно в двое меньшая интенсивность была обнаружена в КР спектрах УНЛ-ОГ, что свидетельствует о сильном изменении в плотности покрытия. Напротив, рассчитанная плотность для Ф-ОГ показала отсутствие образования дополнительных пор в селективном слое. Данный результат кажется весьма удивительным, и может быть объяснен различным вкладом в результирующую интенсивность D и G мод КР спектров от фуллеренолов (рисунок 103).

Таблица 4. Параметры микроструктуры и статистический анализ КР карт композиционных мембран на основе оксида графена.

Образец	D + G мода		Толщина слоя, нм		Рассчитанная пористость, %
	I, абс. ед. · 10 ⁵	σ, %	РЭМ	ТЭМ	
ОГ	4,33	9,5	45 ± 5	-	10
УНЛ-ОГ	1,71	8,7	37 ± 5	31 ± 3	50 ± 10
Ф-ОГ	3,17	22,4	30 ± 5	20 ± 3	5 ± 2

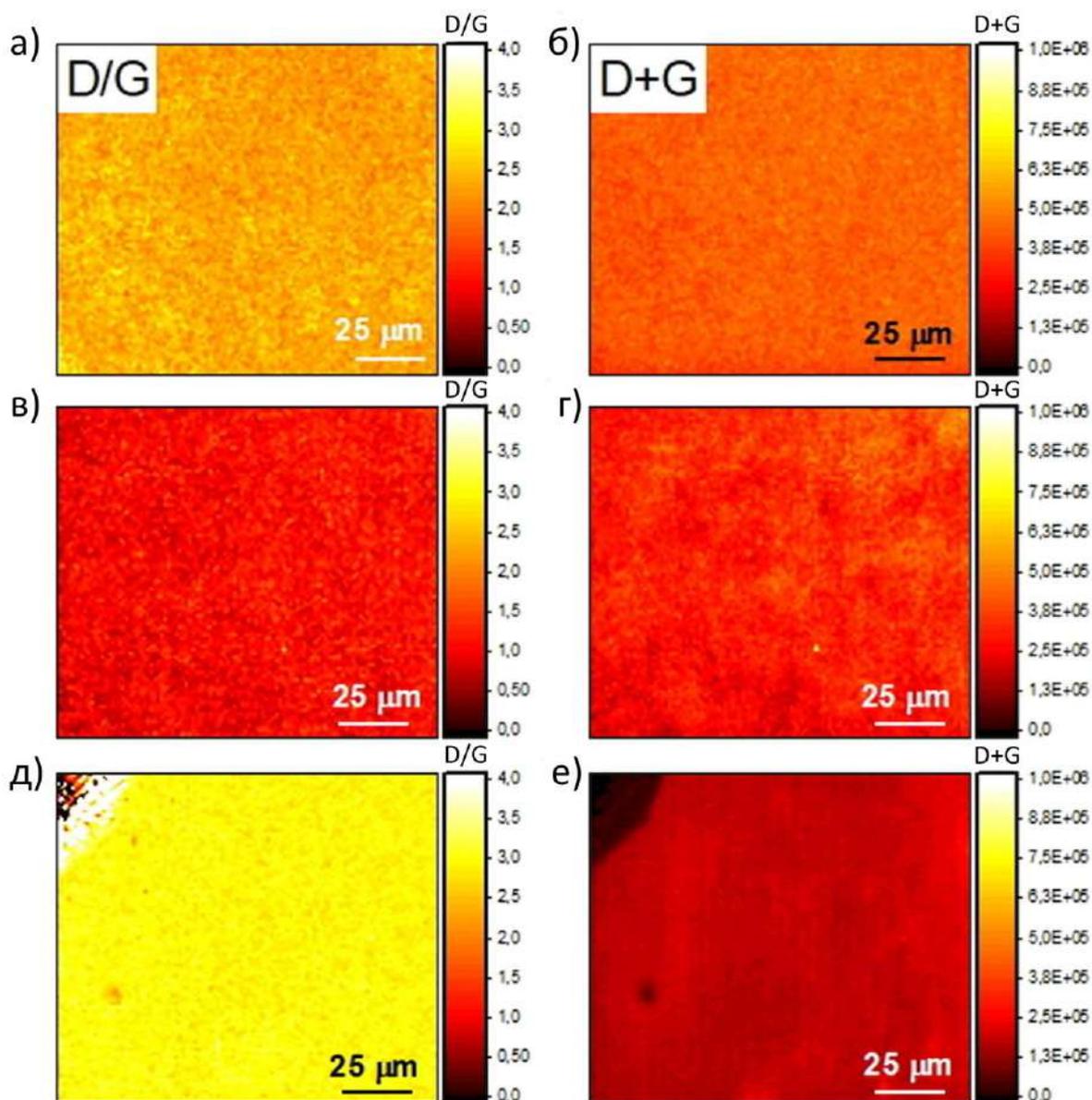


Рисунок 103. Карты КР спектроскопии распределения сигналов D/G и D+G мод для ОГ (а, б), Ф-ОГ (в, г) и УНЛ-ОГ (д, е).

Согласно данным РФЭС степень окисленности оксида графена C/O ~ 1,8, что соответствует сильно окисленной форме. Чистые фазы нанолент и фуллеренолов демонстрируют преобладание связей C-C в спектрах, с общим содержанием ~ 50-52%. В случае фуллеренолов это говорит о том, что около половины атомов углерода участвуют в образовании C-OH связи. Примечательно, что в спектре фуллеренолов также присутствует большое количество карбонильных групп, что свидетельствует о переокислении фуллерена и образовании дефектов в его структуре (рисунок 104). В качестве исходной суспензии использовался ОГ-Х.

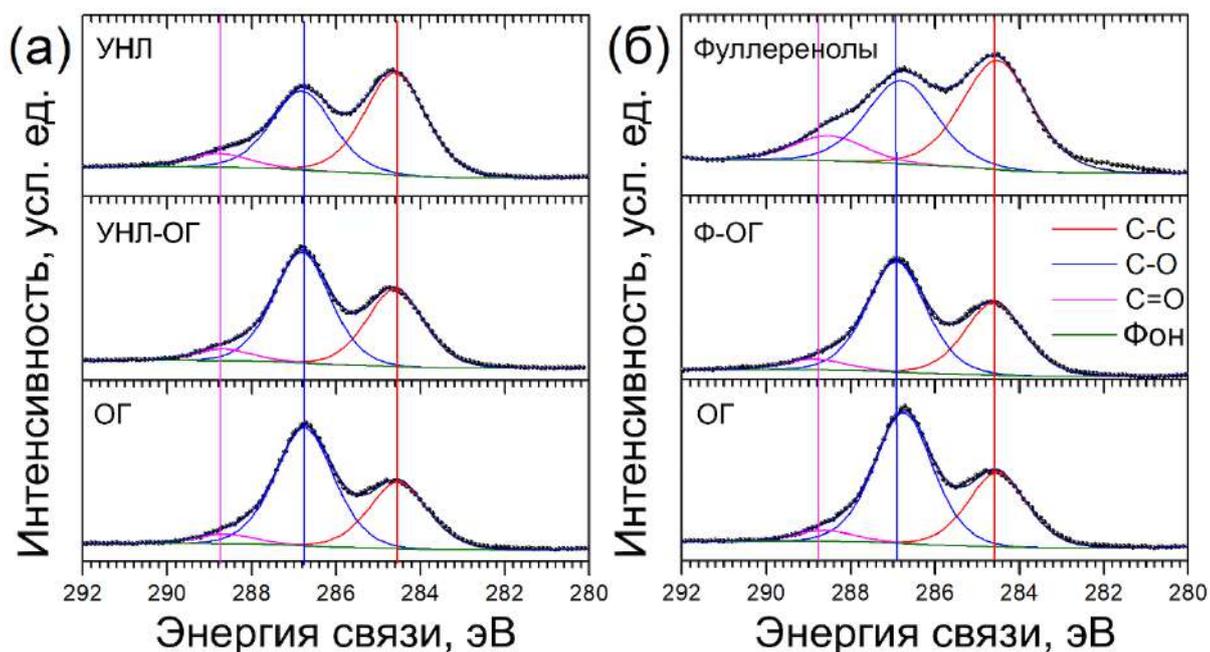


Рисунок 104. C1s РФЭС спектры композитных мембран. Спектры нанолент (а), фуллеренолов (б) и интеркалированных мембран (а, б).

3.4.2. Структурные разупорядочения и транспортные свойства интеркалированных мембран

Как было показано в *in operando* экспериментах проницаемость мембран на основе оксида графена напрямую связана с величиной двумерной щели. Поэтому было проведено детальное изучение межплоскостного расстояния интеркалированных мембран методом широкоугольной рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка в режиме *in situ* (рисунок 105 а). Средний размер межплоскостного расстояния для ОГ изменяется от $\sim 0,7$ нм до $\sim 1,2$ нм в зависимости от влажности окружающей среды (φ). Интеркаляция углеродных наночастиц между слоями оксида графена приводит к небольшому увеличению межплоскостного расстояния для всех исследуемых влажностей. Эффект гораздо лучше наблюдается для Ф-ОГ, в котором межплоскостное расстояние достигает $\sim 1,4$ нм при $\varphi \sim 100\%$. Наблюдаемое увеличение двумерной щели после внедрения фуллеренолов соответствует ранее опубликованным данным [182]. Кроме значительного увеличения межплоскостного расстояния, наблюдается увеличение уширения дифракционного пика, что свидетельствует о сильной неоднородности межплоскостных расстояний в толще мембраны (рисунок 105 г). Например, при внедрении фуллеренолов наблюдается 3,5 и 10-ти кратное увеличение ширины пика в сухом и влажном состояниях по сравнению с исходной мембраной ОГ (рисунок 105 г, таблица 5).

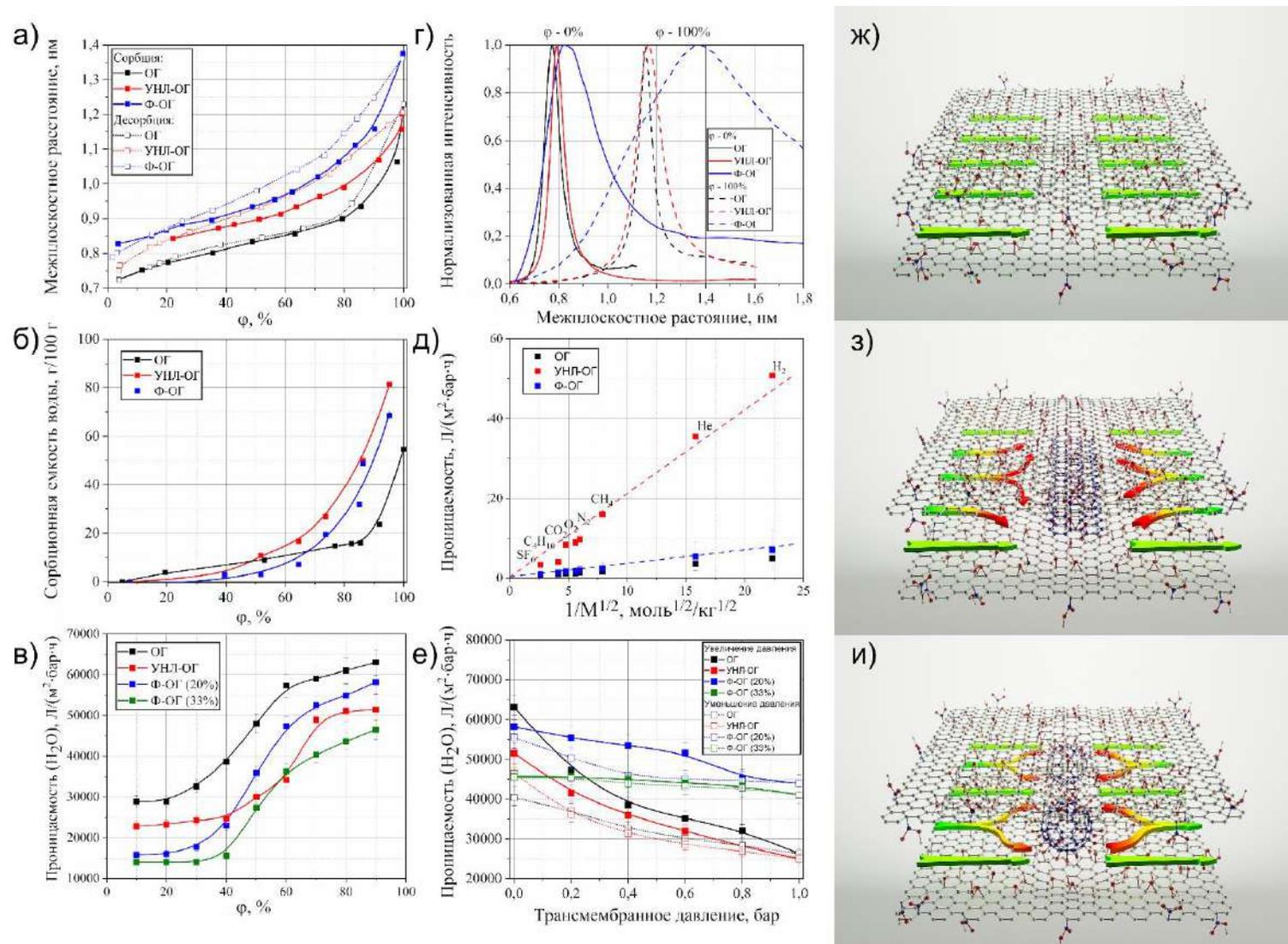


Рисунок 105. (а) Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности потока. (б) Сорбционная емкость композиционных мембран ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). (в) Проницаемость по парам воды в *in operando* режиме. (г) Дифракционные картины для селективных слоев при $\varphi = \sim 0\%$ и $\sim 100\%$. (д) Проницаемость по постоянным газам. (е) Зависимость проницаемости композиционных мембран от трансмембранного давления ($\varphi = 90\%$). (ж) Схема пути диффузии в оксиде графена, (з) в УНЛ-ОГ и (и) Ф-ОГ.

Таблица 5. Параметры микроструктуры композитных мембран ОГ, УНЛ-ОГ и Ф-ОГ.

Образец	$\phi \sim 0\%$		$\phi \sim 100\%$	
	Межплоскостное расстояние, нм	FWHM	Межплоскостное расстояние, нм	FWHM
ОГ	0,7732	0,0765	1,1531	0,0659
УНЛ-ОГ	0,7941	0,0622	1,1639	0,1147
Ф-ОГ	0,8231	0,2804	1,3796	0,6969

Структурная неоднородность и увеличенный объем пустот между слоями должны очевидным образом сказаться на сорбционных свойствах композитных мембран. Изотермы сорбции воды представлены на рисунке 105 б. При низких значениях относительной влажности ($< 40\%$) сорбционная емкость интеркалированных мембран несколько меньше, чем для исходной мембраны. Учитывая весьма небольшие межплоскостные расстояния в данных условиях, наблюдаемый эффект может быть связан со значительным объемным вкладом углеродных наночастиц, занимающих определенное место между слоями. В результате транспорт молекул воды между слоями затруднен, и сорбционная емкость уменьшается. Напротив, при высоких влажностях сорбционная емкость чистого оксида графена меньше, чем у интеркалированных мембран. В данных условиях, происходит образование 2-го и 3-го слоев воды внутри селективного слоя. В результате сорбционная емкость увеличивается для тех мембран, где структурная неоднородность значительно выше. Данный эффект имеет схожую природу с различием в сорбционной емкости упорядоченных мембран и разупорядоченных порошков оксида графена [32].

Чтобы понять влияние наблюдаемых структурных и сорбционных изменений, вызванных внедрением углеродных наночастиц, на транспортные свойства мембран были проведены измерения проницаемости по постоянным газам и парам воды (рисунок 105 в, д, е). Было показано, что проницаемость композиционных мембран в значительной степени зависит от природы внедряемой наночастицы. И наноленты, и фуллеренолы увеличили проницаемость исходной мембраны ОГ по постоянным газам на $\sim 30\%$ и $\sim 400\%$ соответственно. Такое различие вызвано большей неоднородностью и пористостью структуры при внедрении нанолент, по сравнению с фуллеренолами. В результате вдоль краев нанолент и фуллеренолов образуются транспортные каналы, доступные для ускоренного массопереноса постоянных газов.

В случае транспорта молекул воды наблюдается обратная картина. Несмотря на большие значения межплоскостных расстояний для интеркалированных мембран проницаемость по парам воды падает $\sim 20-30\%$ по сравнению с исходной мембраной (рисунок 105 в, е, таблица 6). Схожее падение в проницаемости жидкой воды было обнаружено для мембран ОГ, интеркалированных

ЭДА-С₆₀ наночастицами, в работе [182]. Данный эффект связан с тем, что молекулы воды, перемещающиеся в межслоевом пространстве «затормаживаются» о наночастицы, что приводит к уменьшению коэффициентов диффузии. Таким образом, снижение проницаемости связано с увеличением длины диффузного пути молекул (рисунок 105 ж-и).

Таблица 6. Транспортные свойства композитных мембран по парам воды.

Образец	Проницаемость водяных паров, Л·м ² ·бар ⁻¹ ·ч ⁻¹ (φ = 90%)	α (Н ₂ O/N ₂) при φ = 90%	Обратимые потери в проницаемости при 1 бар, %	Необратимые потери в проницаемости при 1 бар, %
ОГ	63.000	47.400	58	36
УНЛ-ОГ	51.500	5300	51	10
Ф-ОГ (20%)	58.200	30.000	24	4,5
Ф-ОГ (33%)	46.500	6642	10	2

Чтобы объяснить изменения в длине диффузного пути, были рассчитаны коэффициенты диффузии в предположении лабиринтного транспорта молекул воды в оксиде графена [155]:

$$D_{\text{лабиринт}} = \frac{P}{h \cdot S} \frac{L_{\text{cp}}^2 l}{4 d}; \quad (42)$$

$$S = \frac{a \cdot \rho(\text{ОГ})}{p}, \quad (43)$$

где S – коэффициент сорбции, a – масса воды, сорбированной 1 г вещества, $\rho(\text{ОГ})$ – плотность оксида графена (1,8 г/см³), p – парциальное давление паров воды, P – проницаемость паров воды при заданной влажности, l – толщина селективного слоя, d – межплоскостное расстояние в мембране, h – пространство, доступное для транспорта молекул (0,35 нм), L_{cp} – латеральный размер нанолитов оксида графена (750 нм).

Согласно расчетам, представленным в таблице 7, интеркаляция углеродных наночастиц необратимо уменьшает коэффициент диффузии молекул воды. Более точно изменение путей транспорта может быть описано с учётом извилистости каналов. При внедрении фуллеренолов извилистость каналов увеличилось примерно вдвое по сравнению с исходной мембраной, а при использовании нанолент ~ в 4 раза (формулы (22) и (25)).

Таблица 7. Рассчитанные коэффициенты сорбции и диффузии для композиционных мембран.

	ОГ	УНЛ-ОГ	Ф-ОГ
Толщина, нм	45	37	30
D , м ² ·с ⁻¹	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$8,84 \cdot 10^{-10}$
S , моль·м ⁻³ ·Па ⁻¹	4,2	6,74	2,62

Тем не менее, высокие абсолютные значения и экспоненциальный рост проницаемости свидетельствуют о том, что основной транспорт молекул воды при высоких влажностях через интеркалированные мембраны – капиллярная конденсация. Все мембраны демонстрируют значения проницаемостей в диапазоне $40\text{-}60 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ без приложения дополнительного трансмембранного давления. Идеальная селективность в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ достигает значений $10^4\text{-}10^5$. Снижение селективности для мембраны УНЛ-ОГ связана со значительным увеличением проницаемости по молекулам азота.

Картина значительно меняется при приложении избыточного давления на мембрану со стороны потока. Потеря проницаемости для мембраны ОГ составляет $\sim 60\%$ от первоначальной при трансмембранном давлении 1 бар (рисунок 105 е). Более $\sim 35\%$ потери первоначальной проницаемости происходят необратимо, в результате проницаемость мембраны уменьшается до $\sim 40 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (таблица 6). Эти потери объясняются дополнительным уплотнением структуры селективного слоя под воздействием избыточного давления [149], [180]. По всей видимости, такое сильное необратимое уплотнение происходит из-за образования химической связи между нанолитами, когда в пространстве между ними отсутствуют молекулы воды (или имеется лишь один молекулярный слой воды). В результате образования таких связей происходит уменьшение максимального межплоскостного расстояния и транспорт молекул воды резко снижается по сравнению с первоначальным [31].

Внедрение между слоями углеродных наночастиц препятствует сильному сжатию селективных слоев, в результате чего достигается лучшая стабильность и меньшие потери проницаемости при обратимом прикладывании трансмембранного давления (рисунок 105 е, таблица 6). Характеристики мембраны, интеркалированной фуллеренолами, превосходят характеристики исходной мембраны во всём диапазоне приложенных давлений. Предполагается, что увеличение неоднородности структуры в результате встраивания фуллеренолов между слоями оксида графена предотвращает сшивание листов друг с другом, а также создает достаточно свободного пространства для сорбции и транспорта молекул воды. По сравнению с нанолентами, шарообразные фуллеренолы обеспечивают меньшую пористость структуры, незначительно увеличивая конечную извилистость наноканалов (рисунок 105 ж-и), что в результате улучшает эксплуатационные характеристики и селективность мембран.

Следует также отметить, что количество интеркалируемых наночастиц оказывает прямое влияние на транспортные свойства мембран и их устойчивость к трансмембранному давлению. Очевидно, что чем больше их встраивается между слоями, тем извилистее становится диффузионный путь и тем меньше конечная проницаемость и селективность (рисунок 105 в, таблица 6). С другой стороны, увеличение большие количества наночастиц значительно улучшают устойчивость мембраны к перепадам давления (рисунок 105 е, таблица 6). Таким образом оптимальное

соотношение наночастиц к оксиду графена зависит от предполагаемых условий эксплуатации и ожидаемых транспортных характеристик конечной мембраны.

Таким образом, при помощи микроскопических методов, а также метода широкоугольной рентгеновской дифракции со скольльзящим углом падения было исследовано влияние интеркаляции углеродных наночастиц на микроструктуру, транспортные характеристики и устойчивость к трансмембранному давлению композитных мембран на основе оксида графена. Показано, что фуллеренолы, располагающиеся между слоями, значительно увеличивают их устойчивость к перепадам давления, не уменьшая значительно идеальную селективность в паре H_2O/N_2 , по сравнению с нанолентами. Мембраны на основе оксида графена, содержащие 20 вес. % фуллеренолов демонстрируют снижение проницаемости $\sim 25\%$ при трансмембранном давлении 0,1 Мпа, при этом необратимые потери проницаемости не превышают $\sim 5\%$. Напротив, исходные мембраны, не содержащие наночастиц, демонстрируют снижение проницаемости $\sim 60\%$ с необратимыми потерями $\sim 35\%$. Полученные результаты могут найти широкое применение в технологических процессах для увеличения стабильности мембран на основе оксида графена при повышенных давлениях для процессов осушения воздуха и газовых смесей.

3.5. Стабилизация межплоскостного пространства при помощи эпоксидных смол для эффективного разделения катионов

Как было показано в предыдущих разделах основной проблемой мембран на основе оксида графена является излишнее набухание при контакте с жидкой водой и растворами солей. В результате значительного увеличения межплоскостного расстояния (> 2 нм) результирующая эффективность мембран в процессах нанофильтрации или опреснения значительно уменьшается. В 2017 году *Дж. Абрахам* с коллегами предложили вариант «жесткой» фиксации размера двумерной щели в оксиде графена при помощи эпоксидных смол [39]. Свободностоящие мембраны инкапсулировались в эпоксидной смоле при определенной относительной влажности среды, в результате чего возможно регулировать межплоскостное расстояние в диапазоне от $\sim 6,9$ Å до $\sim 9,6$ Å. Несмотря на приведенные в работе экспериментальные доказательства эффективности мембранного разделения при помощи таких «ламинатов», *А. Талызин* в своей работе [183] прямо указывает на отсутствие каких-либо убедительных экспериментальных подтверждений величины двумерной щели для представленных «ламинатов». Он предположил, что вся эффективность разделения объясняется не «управляемым» межплоскостным расстоянием, а простой интеркаляцией аминов (один из двух компонентов эпоксидной смолы) в структуру оксида графена с последующей его химической модификацией. К сожалению, никакой дополнительной информации о реальной структуре «ламинатов» в последующем ответе *Дж. Абрахама* [184] представлено не было. В результате реальная структура оксида графена, инкапсулированного эпоксидной смолой,

осталась неизвестной. В данном разделе соискатель с коллегами попытались ответить на освещенные в споре вопросы, используя синхротронные источники рентгеновского излучения в *in situ* и *in operando* условиях съемки при контролируемой влажности или концентрации катиона в жидкой фазе (рисунок 106).

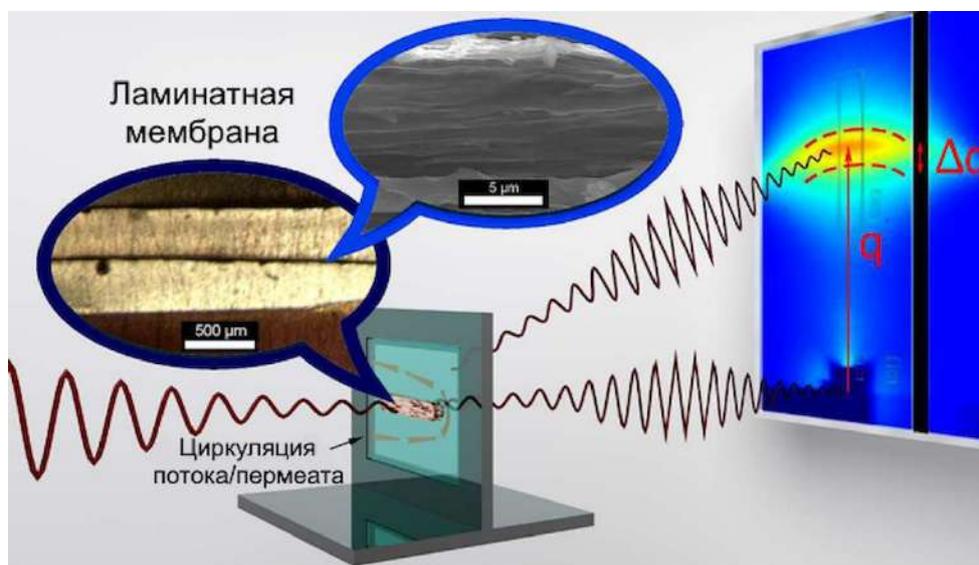


Рисунок 106. Экспериментальная установка, разработанная для *in situ* рентгеновских экспериментов в геометрии на просвет.

В качестве объектов исследования использовались ультратонкие мембраны и толстые свободностоящие мембраны (рисунок 107 а, б). В качестве исходной суспензии использовался ОГХ.

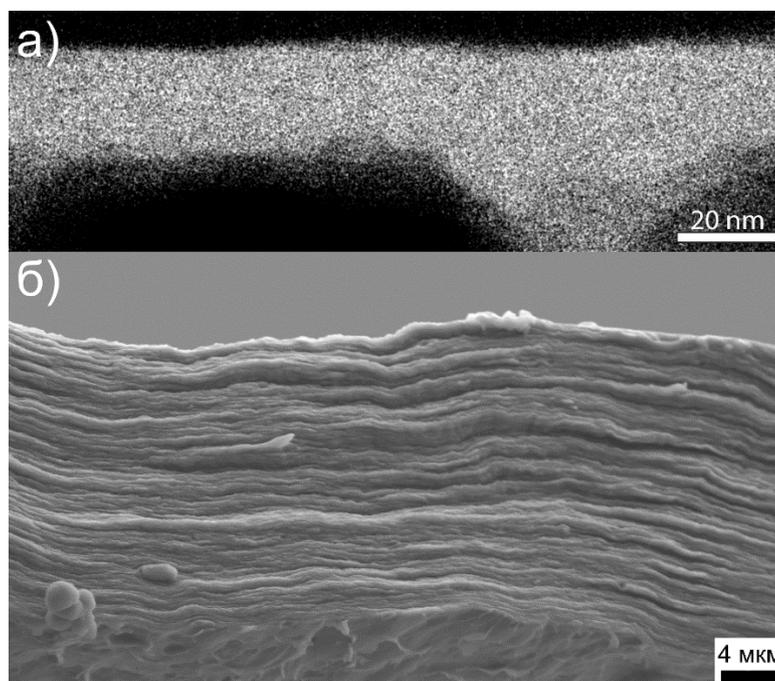


Рисунок 107. (а) Изображения энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии К края углерода тонкой мембраны. (б) Микрофотографии РЭМ толстой мембраны.

Было обнаружено, что межплоскостное расстояние в ламинатах оксида графена значительно превышает равновесное межплоскостное расстояние в мембране оксида графена при определенных уровнях влажности. Изменение величины двумерной щели в ламинатах, сделанных при низких уровнях влажности ($\varphi = 0-50\%$), незначительно ($10,2 - 10,5 \text{ \AA}$), в то время как в ламинате, полученном при относительной влажности воздуха $\varphi \approx 100\%$, межплоскостное расстояние составляет $\approx 15,6 \text{ \AA}$ (рисунок 108 а, б).

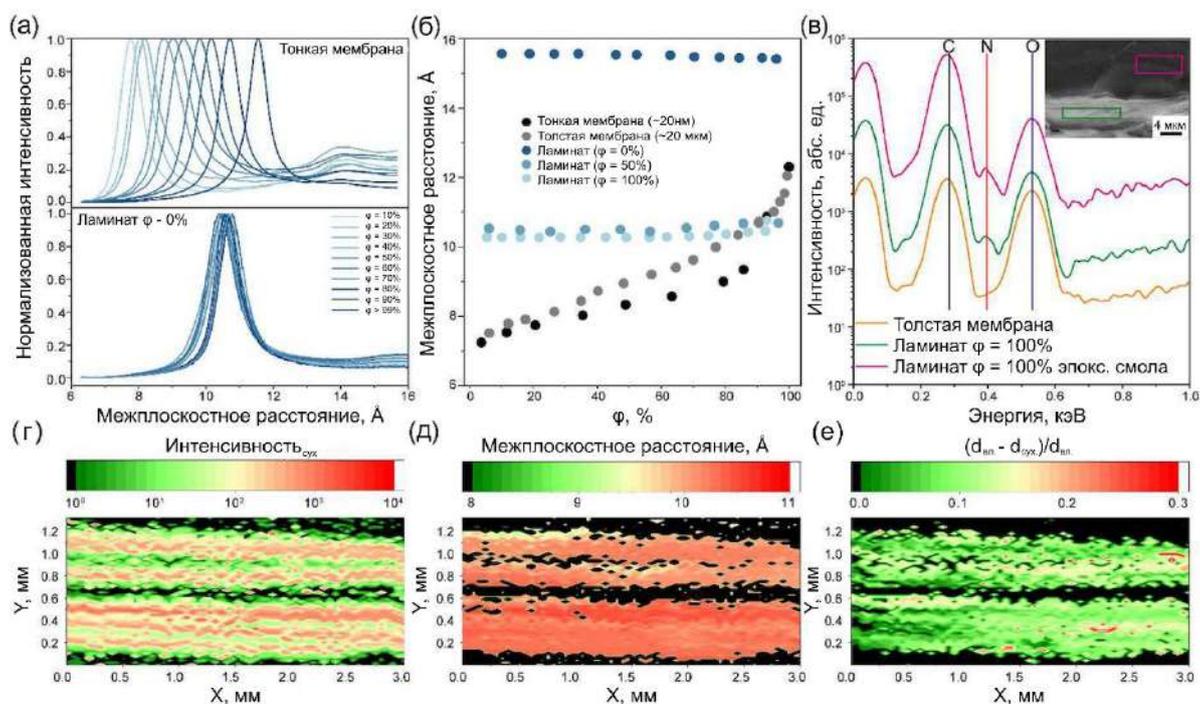


Рисунок 108. (а) Сравнение интегральных картин, полученных для тонкой мембраны и для ламината, полученного при $\varphi = 0\%$, в зависимости от относительной влажности среды. (б) Зависимость межплоскостного расстояния от относительной влажности для мембраны на подложке, свободностоящей мембраны и ламинатов, полученных при разной относительной влажности среды ($\varphi = 0\%, 50\%, 100\%$). (в) РСА спектры эпоксидного слоя и слоя оксида графена в структуре ламината. Врезка показывает микрофотографию и области сбора сигнала. Сигнал от N1s присутствует в эпоксидном слое и в слое оксида графена, но отсутствует в спектре свободностоящей мембраны. (г-е) Типичные рентгеновские карты для ламината, полученного при $\varphi = 0\%$, показывающие распределение интенсивности сигнала (г), распределения межплоскостного расстояния (д) и относительное изменение межплоскостного расстояния в растворе электролита (е).

Такое поведение межслоевого расстояния опровергает тезис о возможности высокоточной настройки (с точностью $< 1 \text{ \AA}$) межплоскостного расстояния в диапазоне $6,9-9,6 \text{ \AA}$, с использованием эпоксидной смолы [39]. Более того это поддерживает идею *А. Талызина* о внедрении между

слоями оксида графена аминов (например, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, или аналогичные соединения, используемые в качестве отвердителей в эпоксидной смоле) [183]. Равномерное распределение полиаминов между слоями оксида графена хорошо согласуется с общими химическими соображениями и было подтверждено ЛРСА анализом ламинатов и их поперечных сечений (рисунок 108 в, рисунок 109).

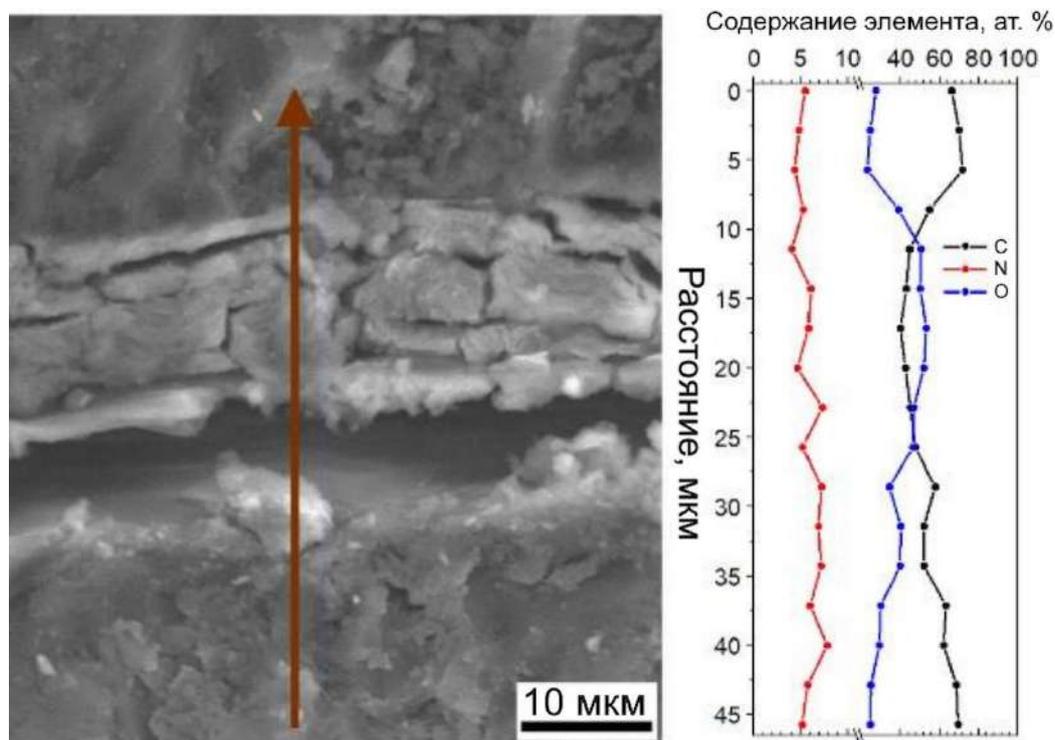


Рисунок 109. Микрофотография поперечного среза ламината и содержание элементов вдоль отмеченного направления.

Дифракционная однородность структуры ламинатов толщиной более 2 мм была также подтверждена в экспериментах с синхротронным излучением в геометрии на просвет (рисунок 108 д), что свидетельствует о равномерном распределении молекул амина в слое ОГ. Эти молекулы, вероятно, могут связывать слои (через эпоксидные группы), что может происходить при отверждении эпоксидной смолы. Полученные данные противоречат утверждению *Дж. Абрахама* об отсутствии молекул аминов между слоями оксида графена.

Различия в межплоскостных расстояниях инкапсулированных ламинатов, полученных при различной влажности, свидетельствует о различной ориентации молекул полиамиона между слоями (рисунок 110 а, б). Вероятно, что сшивка соседних слоев происходит в результате взаимодействия $-NH_2$ групп полиамиона с эпоксидными группами. В результате происходит небольшое изменение межплоскостного расстояния. При высоких влажностях полиамин, по всей видимости, цепляется за листы краевыми группами. В результате межплоскостное расстояние увеличивается на длину молекулы полиамиона (> 1 нм).

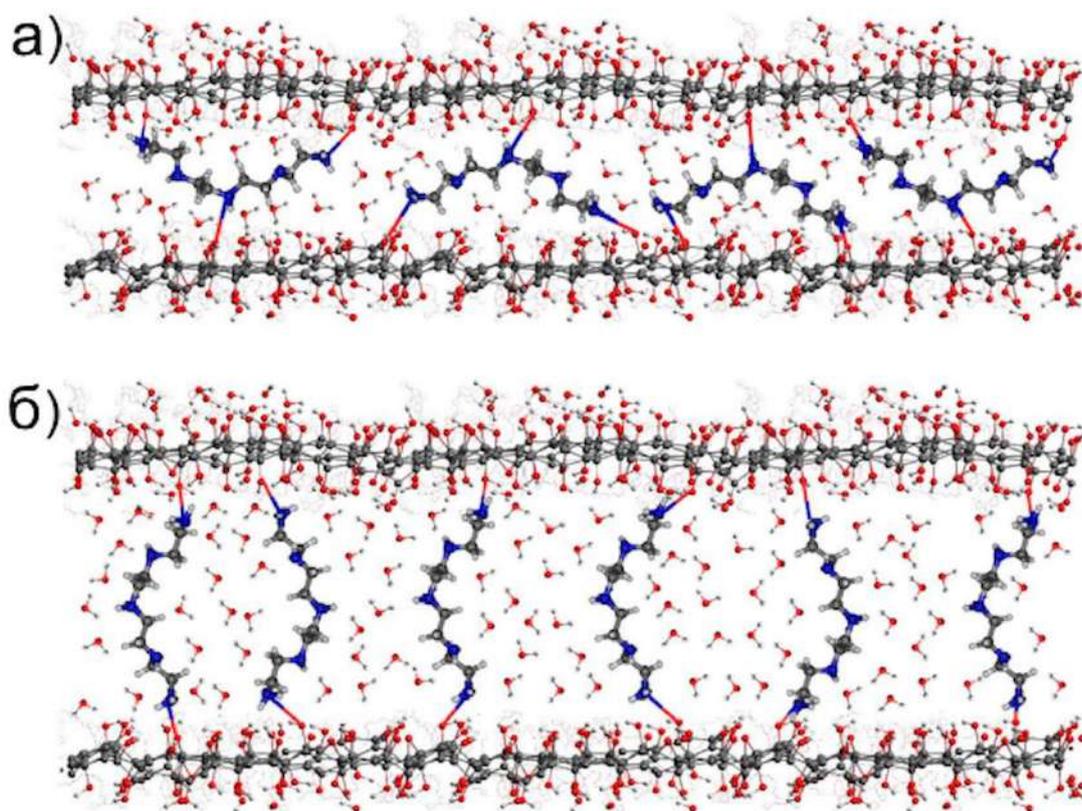


Рисунок 110. Предположительная схема «сшивки» соседних нанолистов при помощи полиамина при относительной влажности $\varphi = 0-50\%$ (а) и $\varphi = 100\%$ (б).

Межплоскостное расстояние в ламинатах практически не изменяется при увеличении относительной влажности среды (рисунок 108 а, б, е). Изменение не превышает 5% во всём диапазоне влажностей в отличие от свободностоящего оксида графена, демонстрирующего двукратное увеличение межплоскостного расстояния в насыщенных парах воды. С одной стороны, это подтверждает возможность ограниченного набухания ламината, описанное *Дж. Абрахамом* в своей работе [39]. С другой стороны, изменение межплоскостного расстояния не происходит и при нулевых значениях относительной влажности, что свидетельствует о фиксации размера двумерной щели интеркалированными полиаминами. Таким образом, структура ламинатов стабилизируется как за счёт внешнего сжатия эпоксидной смолой, так и за счёт «сшивания» полиаминами. Полученные результаты категорически расходятся с первоначальной интерпретацией, представленной *Дж. Абрахамом* и коллегами, о физическом удержании межплоскостного расстояния после инкапсуляции [39]. Также не была подтверждена возможность тонкой регулировки межплоскостного расстояния при изменении уровня влажности в время инкапсуляции свободностоящих мембран.

Набухание свободностоящих мембран оксида графена и ламинатов было также изучено в чистой воде и в различных растворах электролитов с концентрацией солей от 1 мМ до 1 М. Показано, что равновесное межплоскостное расстояние в свободностоящей мембране зависит как

от природы интеркалируемого катиона, так и от используемой концентрации раствора (рисунок 111 а, б).

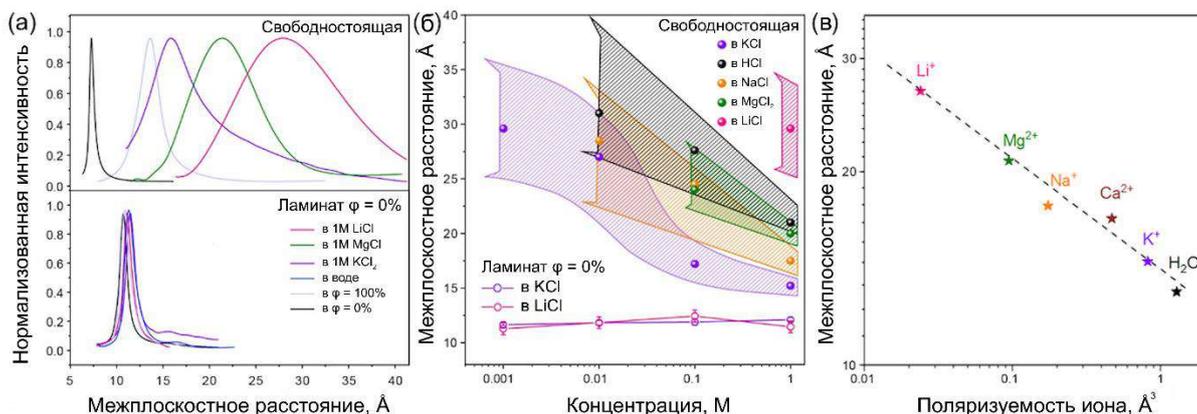


Рисунок 111. (а) Сравнение интегральных картин, полученных для свободностоящей мембраны и для ламината, в различных электролитах. (б) Зависимость межплоскостного расстояния для свободностоящей мембраны и ламината в зависимости от концентраций электролитов. (в) Зависимость равновесного межплоскостного расстояния для оксида графена погруженного в 1M растворы хлоридов различных металлов от поляризуемости катиона.

При повышении концентрации контактирующего раствора со свободностоящей мембраной структура оксида графена переходит из неупорядоченной структуры со средним расстоянием $> 30 \text{ \AA}$ (чистая вода или разбавленные электролиты) в упорядоченную структуру с межплоскостным расстоянием $\sim 15 \pm 1 \text{ \AA}$ в 1M KCl. Как правило, тенденция к уменьшению размера двумерной щели следует за увеличением ионной силы и уменьшением радиуса гидратированного иона. Исходя из этих данных, можно предположить, что равновесное межплоскостное расстояние в свободностоящих мембранах определяется электростатическими силами между отрицательно заряженным нанодисками оксида графена и гидратированными катионами, расположенными в пространстве между слоями. Это делает интеркалированные катионами структуры оксида графена похожими на другие коллоидные системы, демонстрирующие изменение межплоскостного расстояния от pH и ионной силы среды.

Чтобы выявить ключевые факторы, влияющие на равновесное межплоскостное расстояние в оксиде графена, был проведен обширный анализ корреляций зависимости ширины двумерной щели от различных характеристик катионов, включая ионный радиус, радиус гидратированного катиона, энергию гидратации, поляризуемость. Ни одна из корреляций для всех одно- и двухзарядных катионов, за исключением поляризуемости, не спрямляется в логарифмических координатах (рисунок 111 в). По всей видимости химическая твердость (η) катиона, рассмотренная в разделе 1.8.2. *Изменение структуры мембраны в процессе сорбции катионов Me^{z+}* является ключевым параметром, определяющим межплоскостное пространство в интеркалированных мембранах. Так, катионы Li^+ и Mg^{2+} обладают наибольшей химической твердостью, в результате

чего, их гидратная оболочка расталкивает межплоскостное расстояние сильнее всего. Напротив, мягкие катионы Ca^{2+} и K^+ легче деформируются во внешнем электрическом поле, что уменьшает прочность их гидратной оболочки и наноллисты оксида графена раздвигаются на меньшее расстояние. В отличие от свободностоящей мембраны, ламинаты демонстрируют очень ограниченное изменение межплоскостного расстояния в растворах электролитов (набухание составляет $< 15\%$, рисунок 111 а, б, таблица 8). Это согласуется с первоначальной идеей об ограниченном набухании ламинатов. Однако, ограничивая изменение межплоскостного расстояния, эпоксидная смола никак не препятствует движению наноллистов друг относительно друга внутри слоя, которое может легко произойти из-за огромных давлений, возникающих при набухании мембраны [174]. Действительно, в исследуемых ламинатах наблюдалось выталкивание фрагментов мембраны из структуры (рисунок 112). Это указывает на то, что в ламинатах образуется огромное внутренне давление во время транспорта крупных катионов. Это давление вызывает выталкивание слоев оксида графена из структуры ламината, приводя к его механической деформации.

В ходе экспериментов по ионному транспорту было выявлено прямое влияние межплоскостного расстояния в свободностоящих мембранах и в ламинатах на скорость массопереноса. Коэффициенты диффузии для K^+ и Mg^{2+} были рассчитаны как в *in operando* экспериментах, так и в условиях *Ex operando* (таблица 8, рисунок 77(б)). Было обнаружено, что коэффициенты диффузии для K^+ и Mg^{2+} в свободностоящей мембране имеют одинаковый порядок величины. Это соответствует с набуханием структуры мембраны и увеличением межплоскостного расстояния за счёт интеркаляции катионов, что обеспечивает беспрепятственную диффузию ионов вместе с их гидратной оболочкой. Напротив, в случае ламинатов набухание значительно подавляется, что ограничивает транспорт крупных катионов. Действительно, катион Mg^{2+} с крупной гидратной оболочкой ($\sim 9,8 \text{ \AA}$) с трудом сможет проникнуть в щель между слоями размером $< 9 \text{ \AA}$ без потери гидратной оболочки. С другой стороны, потеря координационной воды приводит к созданию больших активационных барьеров для ионного транспорта и для передвижения ионов между слоями. Это хорошо объясняет значительное снижение коэффициента диффузии для Mg^{2+} в ламинатах по сравнению с коэффициентом диффузии для K^+ в ламинате или свободностоящей мембране. Рассчитанные коэффициенты диффузии для обоих ионов в ламинате весьма хорошо совпадают с представленными в работе Дж. Абрахама и коллег в работе [39]. Некоторое отклонение может быть вызвано различием в химическом составе оксида графена (разной степени окисленности). Полученные результаты подтверждают первоначальные результаты и их объяснения, предложенные Дж. Абрахамом и коллегами в работе [39].

Таблица 8. Изменение межплоскостного расстояния в различных электролитах и коэффициенты диффузии для катионов K^+ и Mg^{2+} в свободностоящей мембране и ламинатах, полученных при разных влажностях.

	Условия формирования, φ	Коэффициент диффузии, $m^2 \cdot c^{-1}$		Межплоскостное расстояние в среде, Å				
		K	Mg	$\varphi = 35\%$	$\varphi = 100\%$	Вода	1M KCl	1M $MgCl_2$
Свободно-стоящая	-	$2,1 \cdot 10^{-11} \pm 3 \cdot 10^{-12}$	$8,5 \cdot 10^{-12} \pm 2 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \pm 0,3$	$12,1 \pm 1,2$	> 30	$15,2 \pm 1,5$	$20 \pm 2,5$
Ламинат	0			$10,2 \pm 0,8$	$10,5 \pm 1$	$11,4 \pm 1,3$	$11,8 \pm 5,4$	
	50			$10,5 \pm 0,9$	$10,5 \pm 1$	$11,4 \pm 1,3$	$12,1 \pm 1,5$	
	100	$2,5 \cdot 10^{-11} \pm 5 \cdot 10^{-12}$	$< 8 \cdot 10^{-14}$	$15,4 \pm 2$	$15,6 \pm 3$	$15,5 \pm 3$	$15,5 \pm 3$	16 ± 4

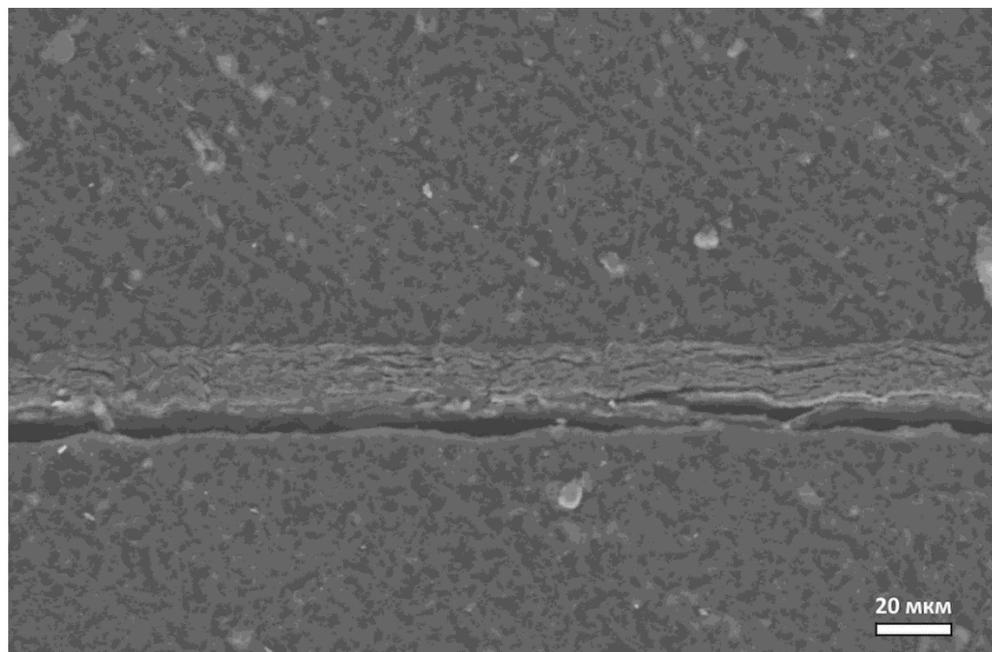


Рисунок 112. Микрофотография ламината после воздействия раствором 1M $MgCl_2$ в течение 72 ч, на которой видны следы механической деформации и разрушения слоев.

Таким образом при помощи *in situ* и *in operando* исследование с использованием синхротронного излучения были выявлены следующие особенности поведения микроструктуры свободностоящих мембран и ламинатов, полученных при разной влажности:

1. Утверждение *Дж. Абрахама* и коллег о возможности тонкой настройки межплоскостного расстояния в оксиде графена в диапазоне от 6,9-9,6 Å в результате инкапсуляции свободностоящей мембраны в эпоксидной смоле при определенной влажности напрямую опровергается данными дифракции синхротронного излучения.
2. Предположение *А. Талызина* об интеркаляции молекул полиаминов между слоями оксида графена во время инкапсуляции было экспериментально подтверждено микроскопическими и дифракционными методами.
3. Инкапсуляция эпоксидной смолой приводит к тому, что межплоскостное расстояние в ламинатах оксида графена составляет $\approx 10,5$ Å (при $\phi = 0-50\%$) и $\approx 15,5$ Å (при $\phi \approx 100\%$). Ограниченное набухание ламинатов при контакте с парами воды, жидкой водой и различными растворителями подтверждает идею *Дж. Абрахама* и коллег о физическом удержании межплоскостного пространства в свободностоящих мембранах.
4. В растворах электролитов различной концентрации было обнаружено значительное изменение равновесного межплоскостного расстояния для свободностоящих мембран (от 10 до > 30 Å), которое строго коррелирует с поляризуемостью исследуемых катионов. Полученные данные позволяют объяснить различия в коэффициентах диффузии катионов в свободностоящей мембране и ламинатах.

3.6. Исследование транспортных свойств мембран, интеркалированных катионами металлов

3.6.1. Микроструктура и химический состав оксида графена, интеркалированного катионами металлов

На рисунке 113 представлены результаты РФЭС для селективных слоев оксида графена, содержащих катионы I и II групп. Согласно полученным результатам, можно утверждать, что суммарное содержание компоненты, относящейся к связи C=O остаётся практически постоянным для всех исследуемых образцов. Значительное отклонение для мембраны, интеркалированной калием, связано с аномальным уширением пика, соответствующего связи C=C в исследуемом спектре. В результате содержание связей C-O и C=O, выраженное в % от общего количества связей, значительно занижается. Можно видеть, что при интеркаляции катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} происходит увеличение содержания компоненты, соответствующей C=C связи, что свидетельствует о частичном восстановлении оксида графена. В свою очередь интеркаляция катионов Li^+ и Rb^+ незначительно изменяет компонентное содержание по сравнению с исходным оксидом графена.

Интеркаляция же катионами натрия напротив приводит к увеличению содержания кислородных групп в структуре, что свидетельствует об окислении структуры.

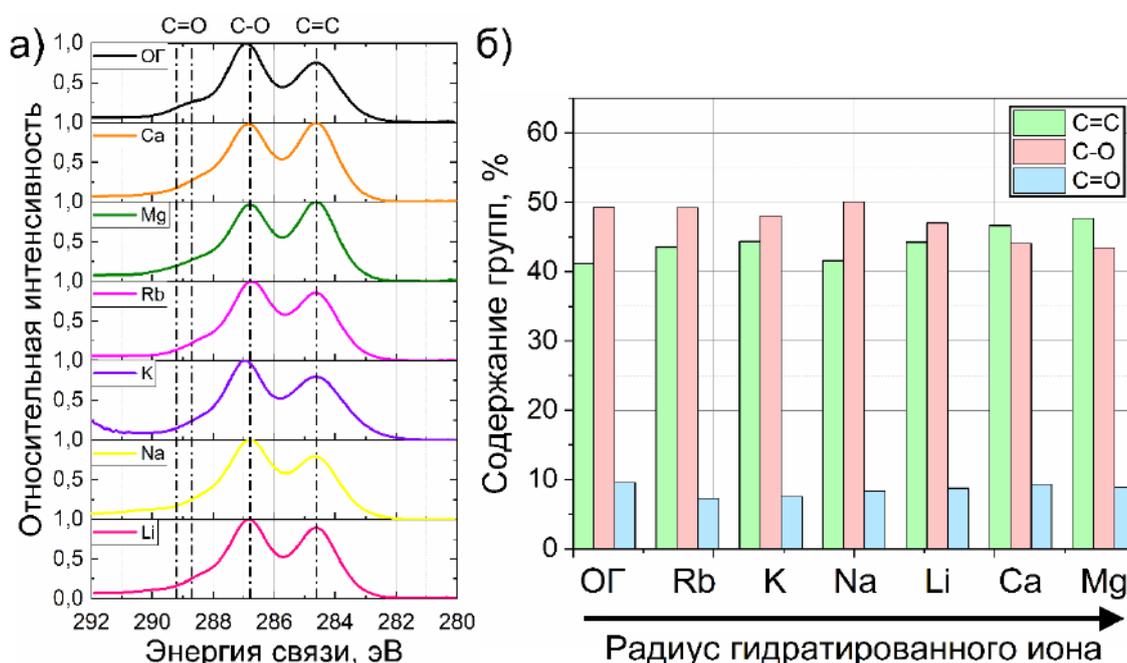


Рисунок 113. (а) РФЭС спектры оксида графена и интеркалированных катионами мембран. (б) Компонентный анализ C1s спектров, указанных на рисунке (а).

Строго говоря, реакция интеркаляции катионов в структуру оксида графена не является окислительно-восстановительной реакцией. В связи с этим описание наблюдаемых изменений с точки зрения окисления и восстановления является неверным. В действительности при более детальном рассмотрении спектров (рисунок 114) становится видно, что интеркаляция катионов приводит к увеличению общей интенсивности пика, соответствующего C=C связи.

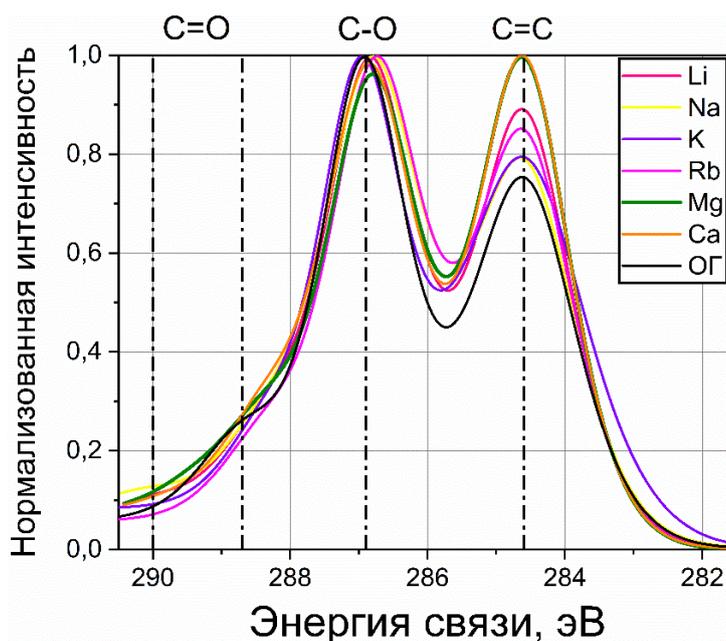


Рисунок 114. Нормализованные спектры C1s оксида графена, интеркалированного катионами металлов.

Эффект увеличения содержания C=C связей при интеркаляции катионов I группы, по всей видимости, связан с дальнейшей перестройкой углеродного скелета под воздействием молекул воды. Проникая между слоями в структуре оксида графена катионы вносят с собой определенное количество молекул воды в своей гидратной оболочке. Эти молекулы, согласно рисункам 7 и 21, могут вступать в реакцию с оксидом графена, что приводит к значительным структурным перестройкам, с образованием кетоновых и енольных фрагментов. В случае двухзарядных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} перестройка структуры может происходить ещё глубже в результате более сильного взаимодействия катионов с поверхностью оксида графена (рисунок 115).

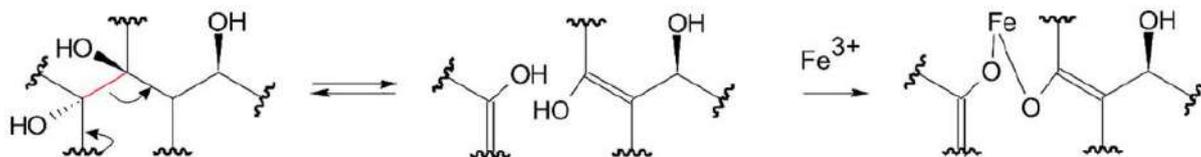


Рисунок 115. Схема перестройки структуры под воздействием катиона Fe^{3+} , с разрывом связи при вицинальном диоле и образовании двух енольных групп.

О силе взаимодействия катионов двухзарядных металлов с функциональными группами на поверхности оксида графена свидетельствует также значительное изменение ζ -потенциала поверхности наноллистов [185]. На рисунке 116 представлен график зависимости ζ -потенциала суспензии оксида графена и суспензии, содержащей раствор 1M $MgCl_2$.

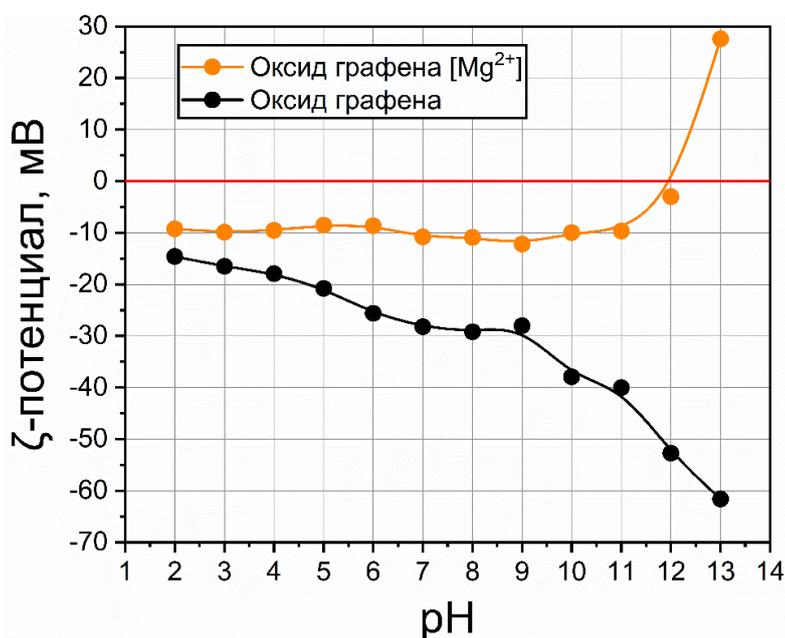


Рисунок 116. Зависимость ζ -потенциала от pH среды для оксида графена (черный) и оксида графена, интеркалированного катионами Mg^{2+} (оранжевый).

Однако, изменения структуры, наблюдаемые в спектрах РФЭС, под воздействием катионов I и II групп требуют дальнейшего изучения.

Структура оксида графена, содержащего катионы металлов, исследовалась при помощи ИК-спектроскопии. На рисунке 117 представлены несколько ИК спектров для катионов I и II групп.

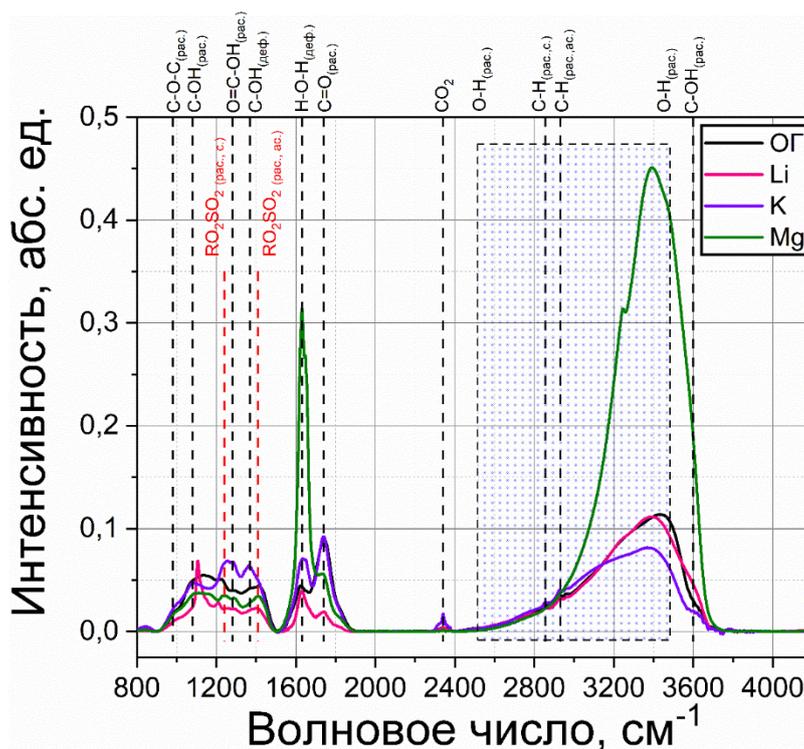


Рисунок 117. ИК-спектры для оксида графена (черный), оксида графена, интеркалированного Li^+ (розовый), K^+ (фиолетовый), Mg^{2+} (зеленый) [186].

Можно увидеть, что внедрение катионов приводит к увеличению интенсивности компоненты при 1620 см^{-1} , что свидетельствует о внедрении в структуру оксида графена дополнительных молекул воды. При этом оксид графена, содержащий катионы Mg^{2+} , демонстрирует значительное содержание воды, по сравнению с другими солями. По всей видимости, Mg^{2+} за счёт большего заряда ядра удерживает в своей гидратной оболочке гораздо больше молекул воды. К сожалению, отследить относительное изменение содержания $\text{C}=\text{C}$ связи в структуре оксида графена при интеркаляции катионов не представляется возможным из-за их перекрывания с деформационными колебаниями молекул воды. Тем не менее в спектрах ОГ и ОГ с катионами I группы присутствуют колебания при 2855 см^{-1} и 2930 см^{-1} , что соответствует симметричным и асимметричным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей. Наличие этих колебаний свидетельствует о присутствии кетонных фрагментов, предсказанных *Клауссом* и *Шольцом-Бозмом* в своих структурных моделях оксида графена (см. раздел 1.4. Структурная модель оксида графена). При интеркаляции катионов Mg^{2+} данные колебания пропадают, что свидетельствует о значительном сдвиге кето-енольного равновесия в сторону енольной формы, в результате чего может наблюдаться увеличение интенсивности $\text{C}=\text{C}$ связи в спектрах РФЭС. Отсутствие колебаний $\text{C}-\text{H}$ связей в ИК-спектрах и значительное изменение ζ -потенциала говорит о том, что катионы II группы (или по крайней мере

Mg²⁺ и Ca²⁺) вступают в химическое взаимодействие с поверхностными группами оксида графена, что приводит к существенной перестройке углеродного скелета базальной плоскости.

Специфическое взаимодействие катионов с поверхностью оксида графена находит отражение и в микроструктуре формируемых мембран. Как уже было сказано ранее, изменение межплоскостного расстояния в селективных на основе оксида графена зависит от поляризуемости интеркалируемого катиона (рисунок 111 в). Анализ уширений дифракционного пика в радиальном и азимутальном направлениях даёт представление о разупорядоченности структуры интеркалированных мембран (рисунок 118).

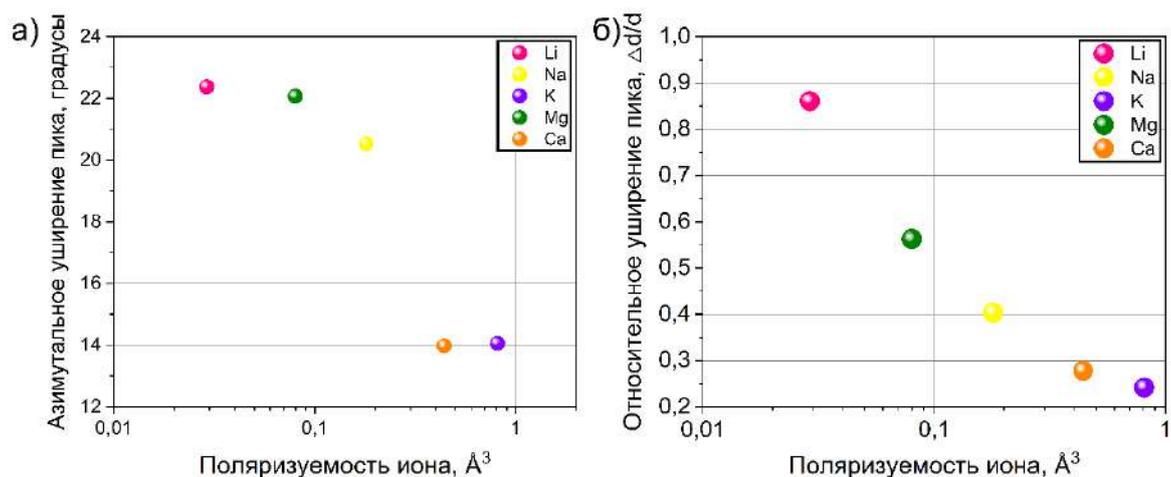


Рисунок 118. (а) Азимутальное и (б) относительное радиальное уширение дифракционного пика интеркалированных мембран.

Можно видеть, что меньшая поляризуемость катиона, увеличивает устойчивость и жёсткость его гидратной оболочки и наоборот. Проводя аналогии с интеркаляцией фуллеренолами, можно утверждать, что жесткие гидратные оболочки катионов Li⁺ и Mg²⁺ сильнее деформируют микроструктуру мембраны, по сравнению с мягкими – K⁺ и Ca²⁺.

3.6.2. Сорбционная емкость оксида графена по катионам I и II групп

Данные по сорбционной емкости катионов представлены на рисунке 119. Можно видеть, что повышение концентрации пропитывающего раствора приводит к увеличению сорбционной емкости оксида графена по соответствующему катиону. Данная тенденция наблюдается для всех исследуемых катионов. Помимо концентрации на сорбционную емкость оксида графена также оказывает влияние и природа сорбируемого катиона. Так сорбционная емкость увеличивается при движении по группе сверху-вниз: от лития к рубидию или от магния к кальцию. Примечательно, что несмотря на некоторые различия во взаимодействии катионов I и II групп с функциональными группами на поверхности нанолитов, сорбционная емкость при движении по периоду слева-направо практически не изменяется (Na ~ Mg, K ~ Ca). На основании такой тенденции

можно предположить, что сорбционная емкость по катионам Sr^{2+} будет приблизительно совпадать с сорбционной емкостью по катионам Rb^+ .

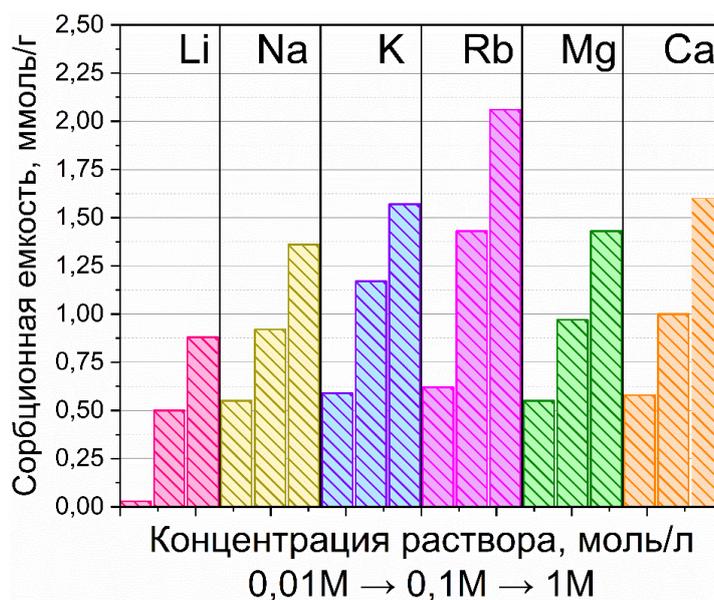


Рисунок 119. Сорбционная емкость оксида графена по катионам I и II групп. Столбцы слева-направо для каждого катиона показывают сорбционную емкость в зависимости от концентрации пропитывающего раствора (0,01 М, 0,1 М, 1М).

Следует отметить, что представленные выше данные о сорбционной емкости были получены при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Расчёт емкости при помощи метода атомно эмиссионной спектроскопии показал схожие значения для катиона K^+ , однако значения для катиона Na^+ и Mg^{2+} сильно отличались – 2,3 и 1,1 ммоль/г соответственно. Учитывая некоторые различия в пробоподготовке образца и большей точности метода ИСП-МС, представленные этим методом данные, на взгляд соискателя, наиболее корректно отображают сорбционную емкость оксида графена.

Наблюдаемые тенденции по изменению сорбционной емкости при движении вдоль периода и группы совпадают с опубликованными ранее данными [171]. Однако количественно сорбционная емкость, наблюдаемая в экспериментах, выше, чем указана в работе [171]. Данное несоответствие может быть связано с различием в степени окисленности структуры оксида графена. Так в указанной работе среднее соотношение С/О варьировалось от 2,8 до 2,9, в то время как используемый в данной работе ОГ-Х обладает соотношением С/О ~ 1,87. Данное значение несколько отлично от указанного ранее ~ 1,8 для ОГ-Х. Различие связано с небольшими отклонениями в составах от синтеза к синтезу суспензии, а также ошибкой определения содержания компонент в методу РФЭС.

В целом, наблюдаемые сорбционные свойства оксида графена хорошо коррелируют с гидратированным радиусом катионов при движении вдоль группы. Так катион рубидия, обладающий наименьшим радиусом гидратной оболочки [187], закономерно демонстрирует наибольшую сорбционную емкость, а катион лития – наименьшую (рисунок 120).

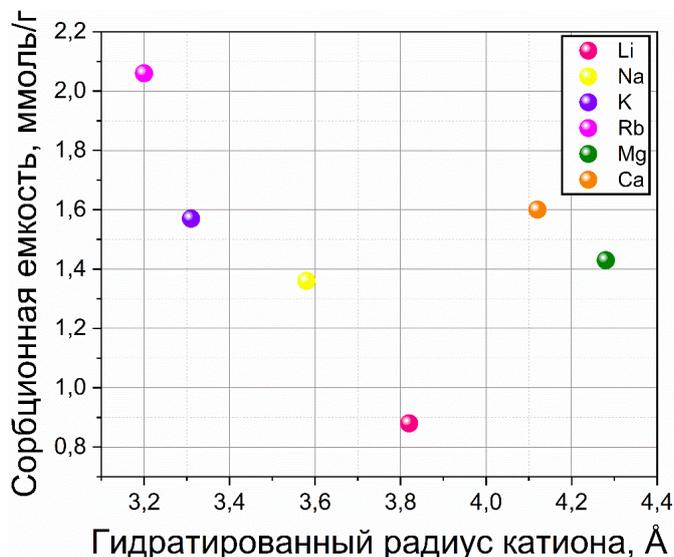


Рисунок 120. Зависимость сорбционной емкости оксида графена от гидратированного радиуса катиона.

Вместе с тем, катионы двухзарядных металлов, обладающие большим радиусом гидратной оболочки, выбиваются из данной тенденции. Такое различие можно объяснить специфическим взаимодействием катионов двухзарядных металлов с функциональными группами оксида графена. Вероятно, что катионы металлов I группы, располагаются между слоями оксида графена, условно образуя один слой гидратированных атомов. В свою очередь катионы металлов II группы из-за сильного взаимодействия с функциональными группами находятся в непосредственной близости с поверхностью листа. В результате образуется уже два слоя катионов, смещённых к поверхности листов (рисунок 121).

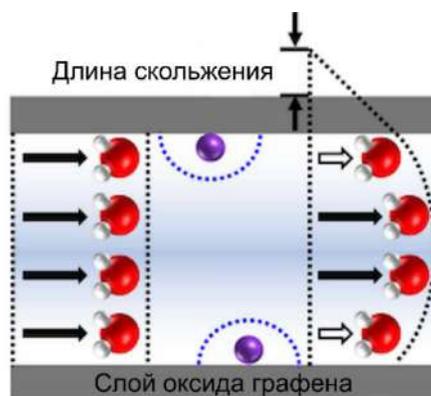


Рисунок 121. Схема расположения катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} между слоями оксида графена. Красным показаны молекулы воды, фиолетовым – катионы металлов, синим пунктиром – гидратная оболочка.

На основании полученных данных можно оценить среднее количество катионов, приходящихся на один атом углерода в структуре:

$$N = \frac{S}{1000} \cdot \frac{(Ar(C) \cdot 1,87 + Ar(O))}{1,87}, \quad (44)$$

где S – сорбционная емкость оксида графена по катионам (ммоль/г), $Ar(C)$ и $Ar(O)$ – атомные массы углерода и кислорода. Множитель 1,87 в формуле (44) соответствует степени окисленности оксида графена.

Содержание катионов в структуре оксида графена использовалось для определения доли свободного пространства, доступного для транспорта молекул. В качестве модельного приближения использовали структуру оксида графена, содержащего один слой акватированных катионов в структуре (рисунок 122).

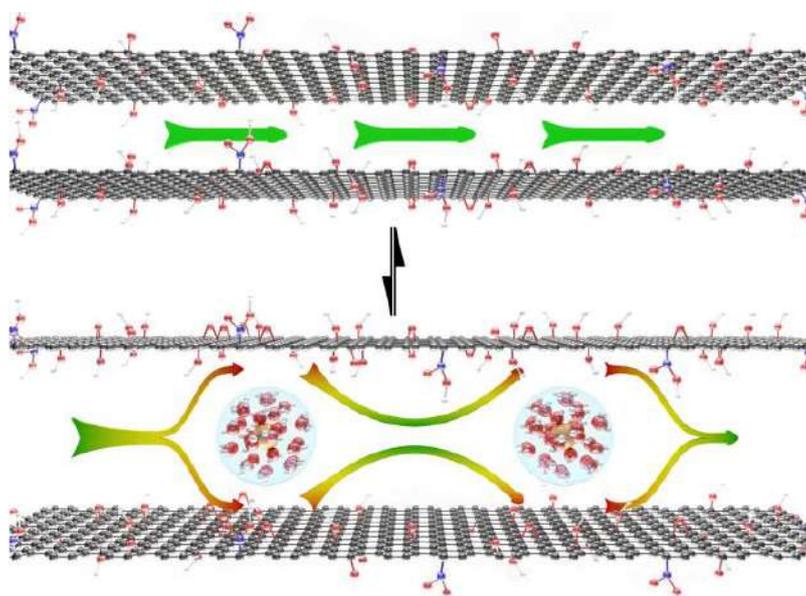


Рисунок 122. Схематичное изображение структуры оксида графена, интеркалированной катионами I и II групп.

Для этого полуэмпирическими квантовохимическими методами была смоделирована ячейка, содержащая 100 атомов углерода, с линейными размерами $2,14 \times 2,25 \text{ нм}^2$ [152], в которой равномерно были распределены гидратированные катионы. Тогда формула для расчёта свободно объема будет выглядеть следующим образом:

$$\varphi = \frac{V_{\text{межпл.}} - V_{\text{кат.}}}{V_{\text{межпл.}}} = \frac{(2,14 \times 2,25) \text{ нм}^2 \cdot (d_{\text{кат.}} - 0,7 \text{ нм}) - 100 \cdot N_{\text{кат.}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{кат.}}^3}{(2,14 \times 2,25) \text{ нм}^2 \cdot (d_{\text{кат.}} - 0,7 \text{ нм})}, \quad (45)$$

где множитель $(2,14 \times 2,25) \text{ нм}^2$ соответствует углеродной ячейке, содержащей 100 атомов углерода, $d_{\text{кат.}}$ – межплоскостное расстояние оксида графена, интеркалированного соответствующим катионом, $0,7 \text{ нм}$ – межплоскостное расстояние, характерное для сухого оксида графена, $N_{\text{кат.}}$ – количество катионов, приходящихся на один атом углерода, рассчитанное по формуле (44), $r_{\text{кат.}}$ – гидратированный радиус соответствующего катиона. Рассчитанные значения φ представлены на рисунке 123.

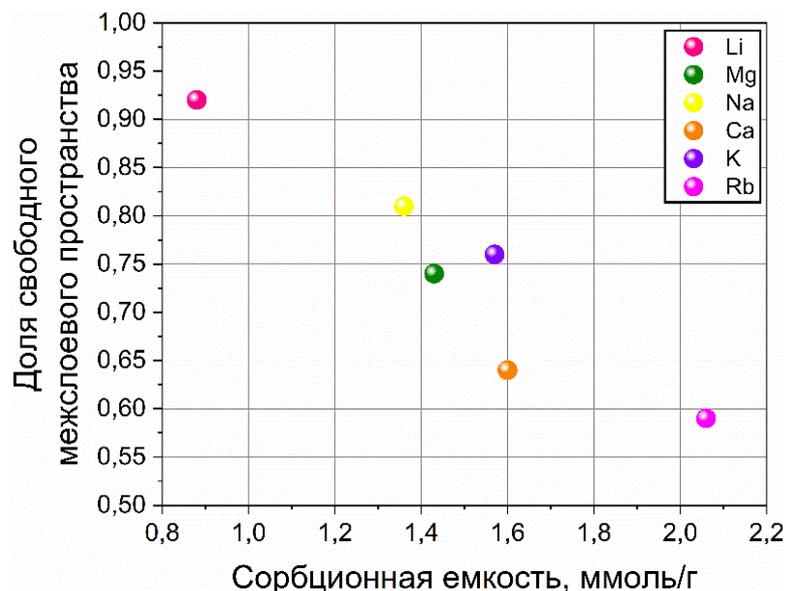


Рисунок 123. Зависимость доли свободного межслоевого пространства от сорбционной емкости оксида графена.

На основании полученной зависимости можно сделать предположение, что скорость массопереноса в интеркалированных мембранах будет уменьшаться в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Rb}^+$.

3.6.3. Газотранспортные свойства мембран, интеркалированных катионами металлов

Газотранспортные характеристики мембран исследовались на ультратонких мембранах, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку. Микроструктура типичной мембраны представлена на рисунке 124.

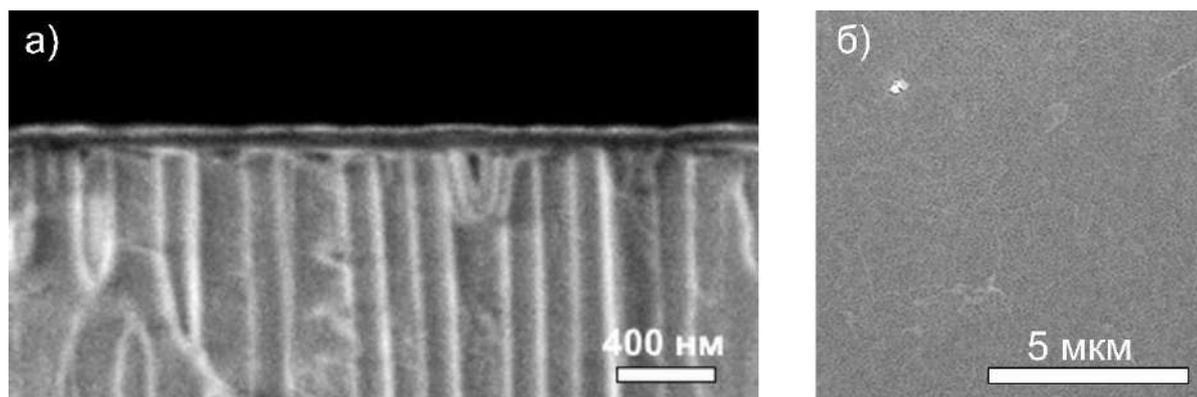


Рисунок 124. Типичные микрофотографии мембраны, интеркалированной катионами металлов, вид торца (а) и поверхности (б) селективного слоя.

На представленных микрофотографиях видно равномерное покрытие поверхности подложки из анодного оксида алюминия оксидом графена. Средняя толщина селективного слоя составила ~ 100 нм.

Интеркаляция катионов I группы приводит к значительному увеличению проницаемости мембраны по постоянным газам (рисунок 125 а). При этом газопроницаемость мембраны увеличивается в $\sim 16,5$ (Rb), 23 (K), 249 (Na) и 315 раз при добавлении 1М растворов хлоридов солей. Увеличение проницаемости хорошо согласуется с рассчитанной долей свободного объема доступного для транспорта в мембране (рисунок 123). Интеркалированные катионы создают дополнительные пути транспорта для постоянных газов, создавая дополнительные искажения и неоднородности в мембране. Об этом свидетельствуют данные анализа уширений дифракционного пика, показанные на рисунке 118. Из таблицы 3 известно, что тонкая мембрана, полученная методом нанесения на вращающуюся подложку, демонстрирует величину азимутального уширения во влажном состоянии $\sim 10,36^\circ$. Сравнивая значения, представленные на рисунке 118, с приведенным значением для исходного оксида графена, становятся понятны различия, наблюдаемые в проницаемости мембран.

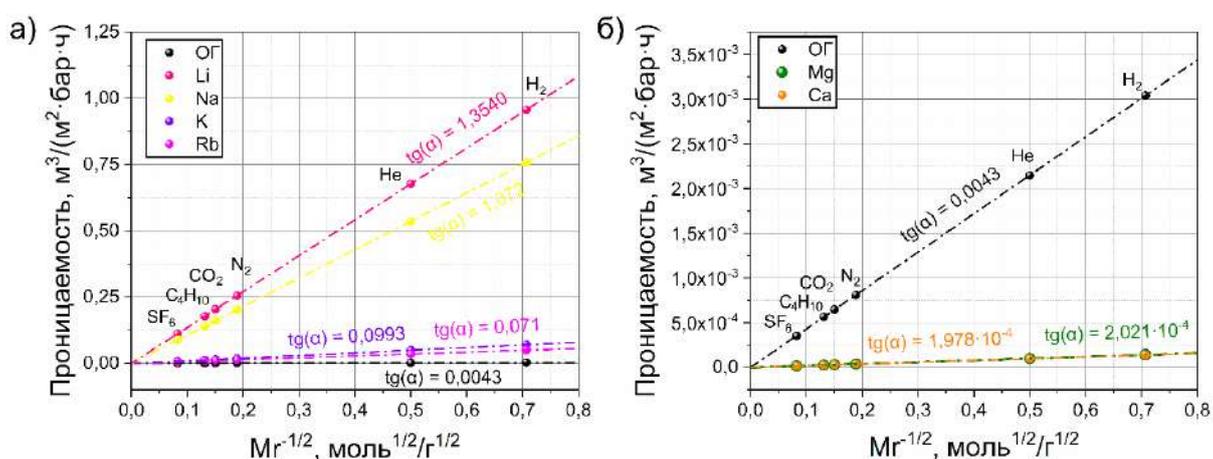


Рисунок 125. Проницаемость оксида графена до и после интеркаляции катионов I группы (а), II группы (б).

Гораздо интереснее ведёт себя проницаемость по постоянным газам при интеркаляции катионов II группы. Данные катионы демонстрируют наименьшую после рубидия долю свободного межслоевого пространства, при этом наблюдаемые величины азимутального уширения пика остаются весьма высокими. На основании этих данных можно было предположить, что интеркаляция катионов II группы приведет к несколько большему, чем в случае с катионом Rb^+ увеличению проницаемости. Однако, наблюдался обратный эффект: проницаемость по постоянным газам уменьшилась в ~ 20 раз, по сравнению с исходной. Такой контринтуитивный результат связан, как уже говорилось ранее, со специфическим взаимодействием катионов II группы с функциональными группами на поверхности нанолитов. Катионы II группы могут образовывать две связи с атомами кислорода, в отличие от катионов I группы, в результате наиболее предпочтительное место для нахождения катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} - две соседние функциональные группы, например vicinalные диолы или соседние енольные группы, располагающиеся на точечном

дефекте (рисунок 22, 115). В результате структурный дефект «залечивается» катионом магния или кальция, и конечная длина диффузного пути для молекул постоянных газов увеличивается. Общая зависимость транспортных свойств интеркалированных мембран подчиняется *Кнудсеновскому* механизму диффузии.

В случае транспорта паров воды наблюдается отличная от постоянных газов динамика. Так паропроницаемость, измеренная методом натекания в изолированный вакуумированный объем, мембран, мембран, интеркалированных катионами Rb^+ , K^+ , Ca^{2+} и Na^+ , уменьшилась на ~ 20-40% в зависимости от типа катиона (рисунок 126). Данная тенденция носит схожий характер с падением паропроницаемости на ~ 20-30% при внедрении между слоями фуллеренолов.

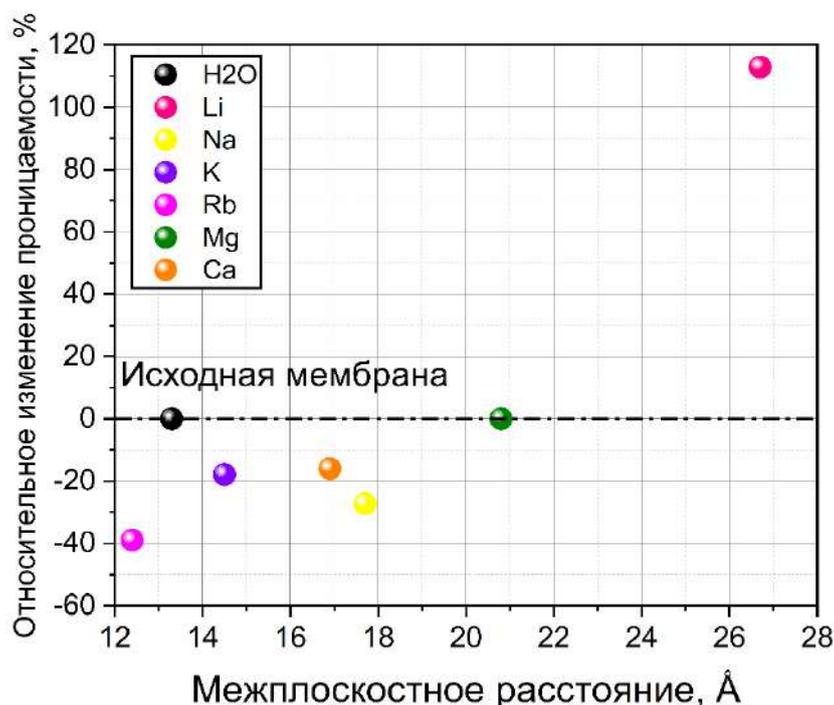


Рисунок 126. Изменение паропроницаемости оксида графена при интеркаляции катионов.

При увеличении межплоскостного расстояния $> 20 \text{ \AA}$ наблюдается восстановление и даже значительное увеличение паропроницаемости, по сравнению с исходной мембраной. Исходя из полученных данных можно заключить, что при небольших величинах двумерной щели ($< 20 \text{ \AA}$) введение между слоями гидратированных катионов или фуллеренолов увеличивает длину диффузного пути, в результате конечная паропроницаемость уменьшается. Напротив, при достаточно большой величине двумерной щели пространственные ограничения, создаваемые катионами, вносят существенно меньший характер, и паропроницаемость резко возрастает.

На рисунке 127 представлена зависимость идеальной селективности в паре H_2O/N_2 интеркалированных мембран в зависимости от типа катиона. Можно видеть, что катионы Li^+ и Na^+ обладают самой низкой селективностью среди исследуемых катионов. Как уже говорилось ранее, это связано с кратным увеличением «гофрированности» и неоднородности микроструктуры мем-

браны в процессе интеркаляции. Более «мягкие» катионы Rb^+ и K^+ демонстрируют не столь существенное падение селективности. Тем не менее интеркалирование тонких селективных слоев катионами I группы приводит к значительной неоднородности структуры и как следствие падению идеальной селективности. В свою очередь, катионы II группы напротив увеличивают идеальную селективность за счёт перекрывания дефектов в структуре, удлиняя диффузный путь молекул постоянных газов.

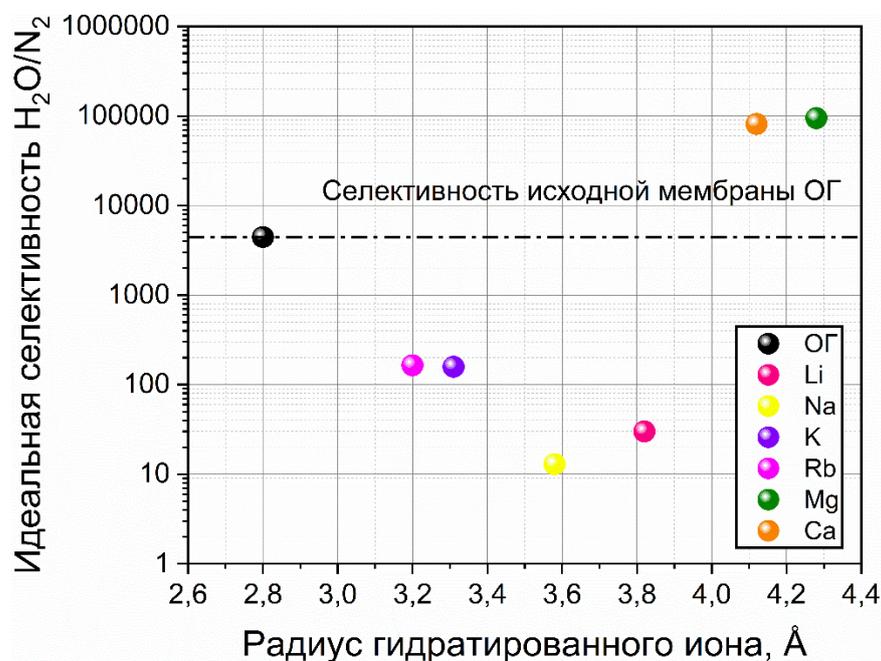


Рисунок 127. Зависимость идеальной селективности в паре H_2O/N_2 от типа интеркалированного катиона.

3.6.4. Первапорационное опреснение воды

Эффективность первапорационного опреснения исследовалась на толстых мембранах, полученных методом фильтрации под давлением. Для повышения производительности селективные слои модифицировали углеродными наночастицами по описанной ранее методике. Типичные микрофотографии исследуемых мембран представлены на рисунке 90 б. Толщина селективных слоев варьировалась от 5 до 10 мкм. Видимых изменений структуры селективного слоя после интеркаляции наночастиц не наблюдалось. Внедрение наночастиц подтверждалось изменением равновесного межплоскостного расстояния и значительным уширением дифракционных пиков (рисунок 128).

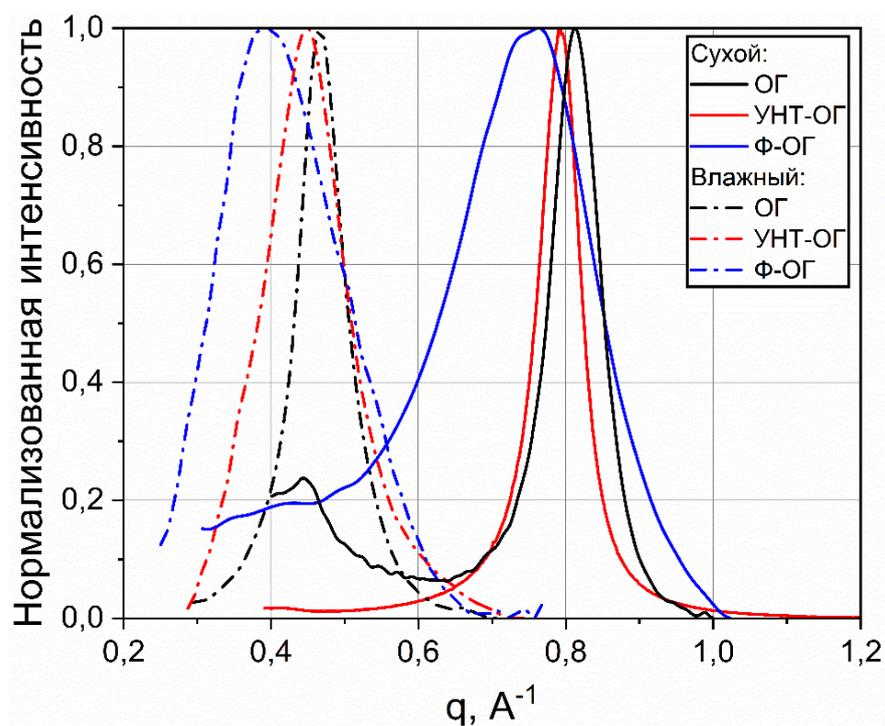


Рисунок 128. Дифракционные картины мембран на основе оксида графена, интеркалированного наночастицами.

На первом этапе транспортные свойства мембран исследовались в экспериментах с чистой водой. Для всех мембран наблюдалось увеличение потока воды от $4\text{--}5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ до $15\text{--}25 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 129).

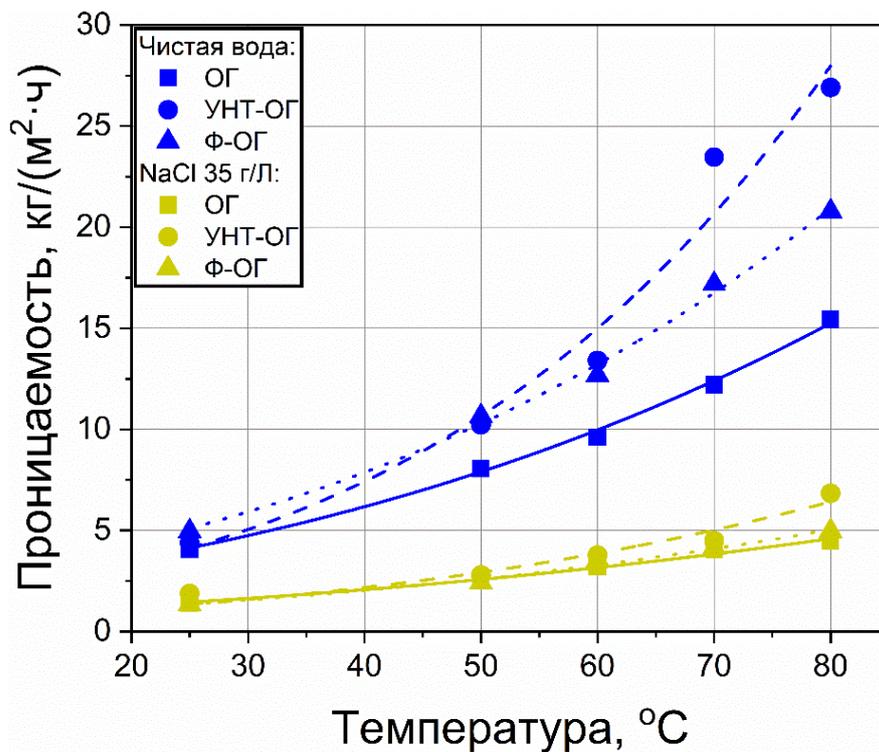


Рисунок 129. Зависимость проницаемости композитных мембран от температуры проведения пермеации для чистой воды (синий) и для $0,6 \text{ M}$ раствора NaCl (желтый).

Этот эффект хорошо объясняется движущей силой процесса первапорации: разница химических потенциалов воды на входе и выходе мембраны (рисунок 99 б). Химический потенциал воды увеличивается экспоненциально согласно уравнению Антуана [188], в то время как давление паров воды на стороне пермеата остается прежним. Таким образом, движущая сила первапорации растет экспоненциально с температурой. Уменьшение вязкости воды с повышением температуры также способствует росту проницаемости. Внедрение углеродных наночастиц в структуру оксида графена приводит к увеличению производительности на $\sim 35\%$ в случае фуллеренолов и на $\sim 75\%$ в случае нанолент. Максимальный достигнутый поток в $26,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при 80°C был достигнут для образца УНЛ-ОГ.

С практической точки зрения, особую значимость имеет исследование производительности мембран при опреснении морской воды ($\sim 35 \text{ г/л NaCl}$). Однако при увеличении концентрации NaCl до 35 г/л в исходном растворе поток воды через мембраны резко падает до $4,2, 4,9$ и $6,8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для исходной мембраны и мембран, интеркалированных фуллеренолами и нанолентами соответственно (рисунок 129). Для оценки влияния ионной силы на транспортные характеристики мембран были проведены эксперименты по обессоливанию растворов с концентрациями $0,35, 3,5$ и 35 г/л при 60°C (рисунок 130).

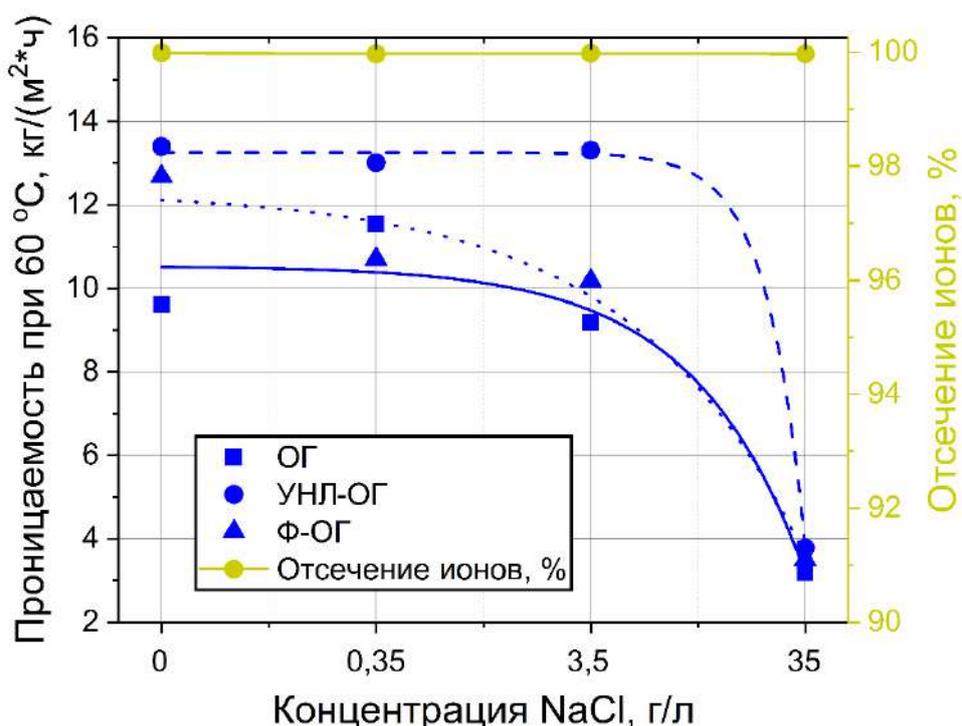


Рисунок 130. Влияние концентрации исходного раствора на производительность мембран.

Поток пермеата слегка уменьшался для всех мембран при увеличении концентрации NaCl в исходном растворе до $3,5 \text{ г/л}$. Напротив, значительное падение проницаемости происходит,

когда концентрация раствора достигает 35 г/л. При этом наблюдаемое отторжение ионов остается на постоянном уровне > 99,98% (рисунок 130). Остаточная концентрация NaCl в растворе пермеата во всех экспериментах не превышала 0,5 мг/л. Установлено, что влияние углеродных наночастиц на проницаемость композитных мембран для растворов солей аналогично ситуации с проницаемостью чистой воды.

Для установления влияния природы и заряда катиона на производительность первапорационного опреснения воды были проведены эксперименты с различными растворами солей (0,6 М), в том числе, LiCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂. Для всех солей наблюдалось аналогичное падение производительности по сравнению с чистой водой при сохранении температурной зависимости. Однако абсолютные проницаемости сильно различаются от 4,1 до 12,5 кг·м⁻²·ч⁻¹ при 80 °С в зависимости от типа катиона (рисунок 131). Важно отметить, что во всех случаях наблюдалось практически полное отторжение ионов для исследуемых растворов, а концентрация остаточных ионов в пермеате не превышала 0,5 мг/л.

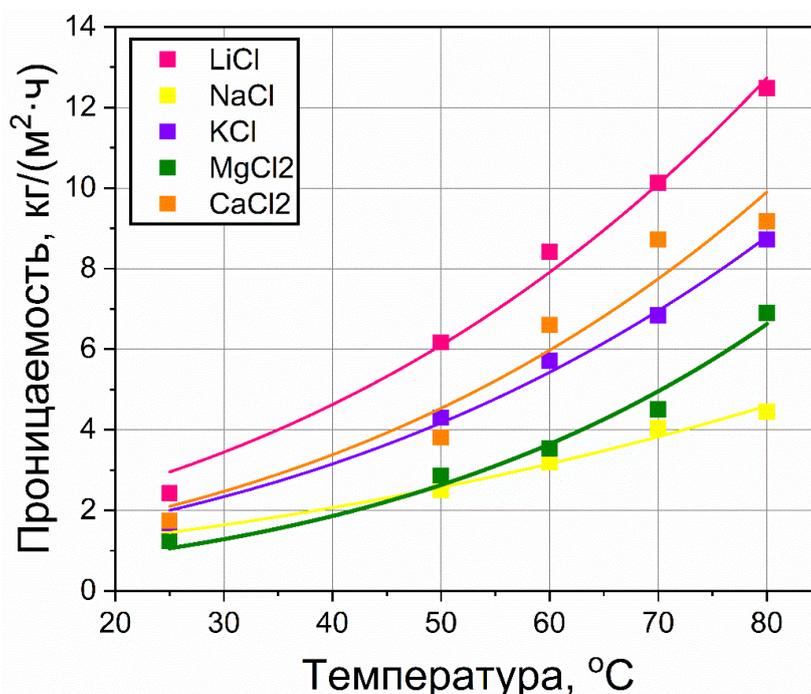


Рисунок 131. Температурная зависимость проницаемости мембраны на основе оксида графена в растворах различных солей (0,6 М).

Для определения энергий активации транспорта молекул воды из растворов различных солей полученные температурные зависимости были перестроены в *Аррениусовских* координатах (рисунок 132). Все данные хорошо соответствуют экспоненциальному закону *Аррениуса*, что позволяет проводить определение энергии активации. Полученные значения энергий активации для чистой воды и растворов солей находятся в достаточно близких значениях, что указывает на одинаковый механизм транспорта (таблица 9).

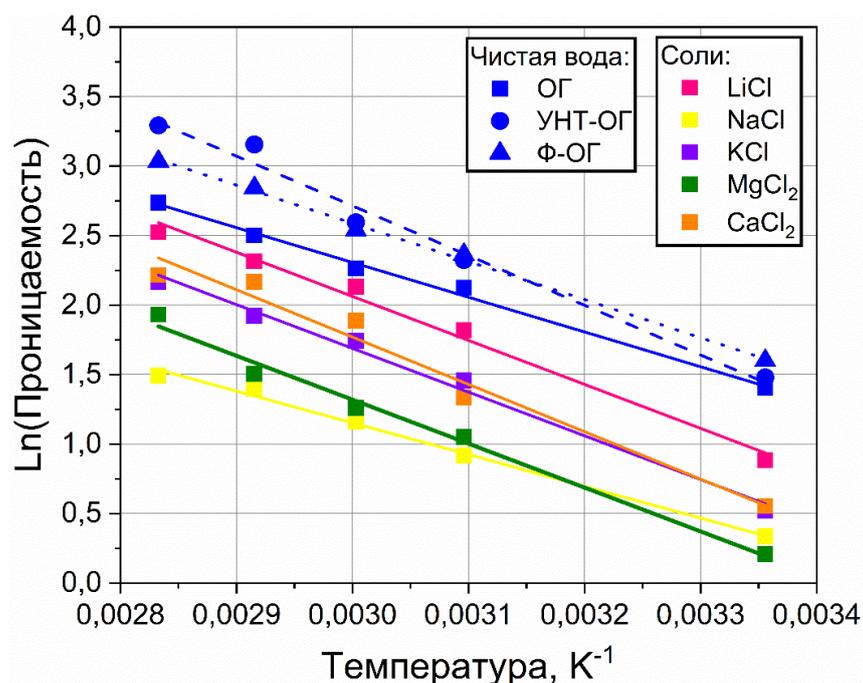


Рисунок 132. Температурные зависимости проницаемости мембраны на основе оксида графена в растворах различных солей (0,6 М) в Аррениусовских координатах.

Таблица 9. Параметры микроструктуры и транспортных свойств мембран.

Катион	Радиус акватированного иона, нм	Проницаемость воды при 60 °С	Энергия активации, кДж/моль
	-	9,6	19,9
Li ⁺	0,382	8,4	26,3
Na ⁺	0,358	3,2	21,0
K ⁺	0,331	5,7	21,8
Mg ²⁺	0,428	3,5	27,3
Ca ²⁺	0,412	6,6	28,3

Тем не менее увеличение активационных барьеров в растворах солей по сравнению с чистой водой свидетельствует о значительном затруднении диффузии молекул воды. Этот эффект связан с сильным электростатическим взаимодействием катионов со слоем оксида графена и диполями воды. Чем выше концентрация раствора, тем больше катионов входит в структуру и сильнее проявляется электростатическое взаимодействие. В результате происходит уменьшение межплоскостного расстояния и большее количество молекул становится «связанными» в гидратной оболочке. Таким образом основной массоперенос воды осуществляется только за счёт подвижных молекул, не входящих в состав гидратной оболочки.

Внедрение углеродных наночастиц в структуру оксида графена позволяет (хотя бы частично) снизить негативный эффект падения проницаемости, вызванный катионами металлов. Углеродные наночастицы вносят дополнительные разупорядочения в структуру, в результате

чего образуется сеть упругих каналов, увеличивающих доступный для транспорта воды объем. Такой подход позволил увеличить производительность опреснения воды на ~ 70%.

Таким образом, интеркаляция катионов в структуру оксида графена приводит к изменениям его химического состава и микроструктуры. Сорбционная емкость оксида графена во многом зависит от природы сорбируемого катиона и концентрации его в растворе. Внедрение катионов в структуру мембраны приводит к уменьшению доступного для транспорта молекул объема, что увеличивает энергию активации для их транспорта. В зависимости от особенностей взаимодействия катиона с функциональными группами оксида графена наблюдаются различия в транспортных свойствах мембран. Катионы I группы располагаются преимущественно между слоями, увеличивая размер двумерной щели пропорционально размерам гидратированного радиуса катиона. В свою очередь катионы II группы располагаются вблизи поверхности наноллистов, активно взаимодействуя с функциональными группами вблизи точечных дефектов. В результате происходит «залечивание» последних, что приводит к увеличению длины диффузного пути для транспортируемых молекул. В результате эффективность процесса осушения газовых смесей возрастает ~ в 20 раз.

3.7. Исследование транспортных свойств мембран на основе восстановленного оксида графена

3.7.1. Термическое «восстановление» оксида графена

На рисунке 133 представлена типичная термогравиметрическая кривая с масс-детектированием процесса разложения ОГ-Х.

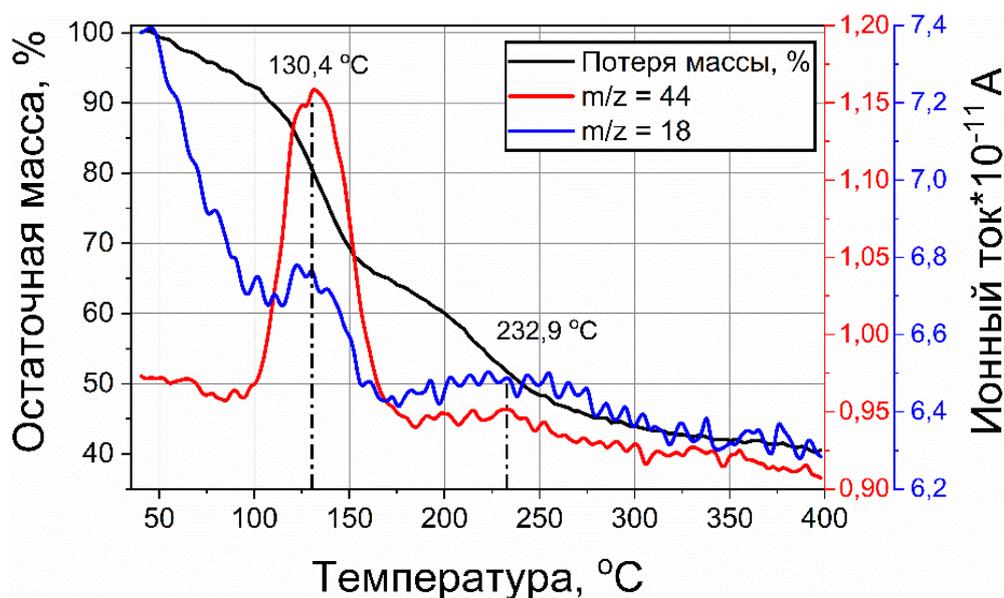


Рисунок 133. ТГ-МС кривая разложение ОГ-Х.

Она демонстрирует классические для ТГ кривых оксида графена особенности, связанные с различной термической устойчивостью функциональных групп на поверхности нанолитов (см. раздел 1.5.1. *Термогравиметрический анализ с масс-детектированием*). Значительная потеря массы, связанная с разложением основных функциональных групп базальной плоскости, происходит при температурах ~ 130 и 200 °С.

Химический состав оксида графена в процессе нагревания на воздухе и в вакууме исследовался методом РФЭС. На рисунке 134 приведены спектры РФЭС для оксида графена, отожжённого на воздухе при разных температурах.

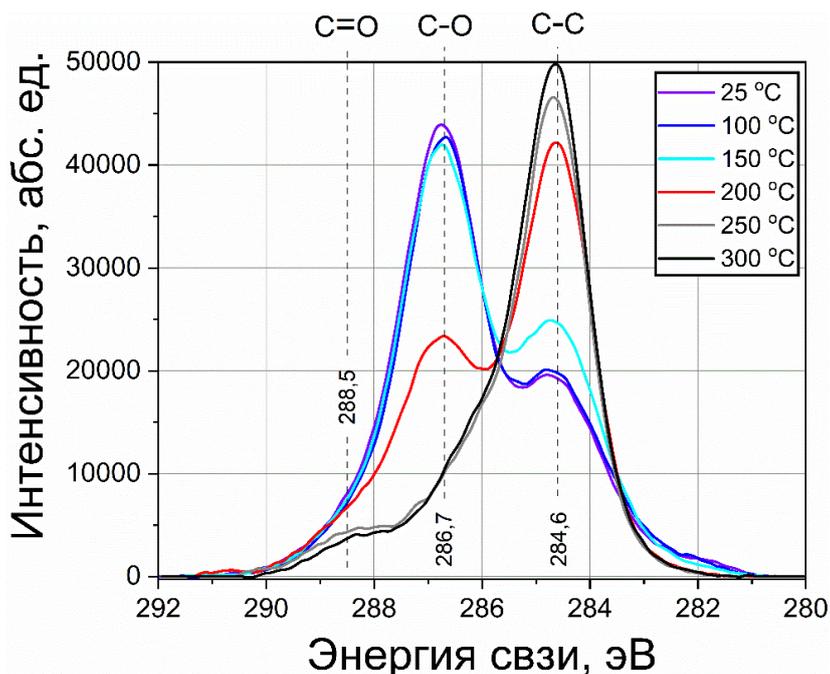


Рисунок 134. РФЭС спектры оксида графена, отожженного на воздухе при различных температурах.

Из спектров видно, что в интервале температур от ~ 150 °С до 250 °С происходит значительное уменьшение интенсивности, соответствующей С-О связям в структуре оксида графена, при этом наблюдается значительное увеличение интенсивности пика, соответствующего связям С=С. Кроме уменьшения интенсивности С-О пика происходит и его существенное смещение в область меньших энергий связи: положение относительно энергии связи С=С изменяется от 2,2 до 1,2 эВ, что свидетельствует об снижении эффективного заряда на атомах углерода с $\sim +1$ до $+0,5$ е/атом. Данный сдвиг может быть объяснен различным содержанием и термической устойчивостью гидроксильных и эпоксидных групп в структуре оксида графена при нагревании. Следует отметить, что изменение степени окисленности оксида графена при нагревании на воздухе и в вакууме разительно отличается особенно в области высоких температур.

На рисунке 135 представлена зависимость степени окисленности структуры от температуры отжига образца.

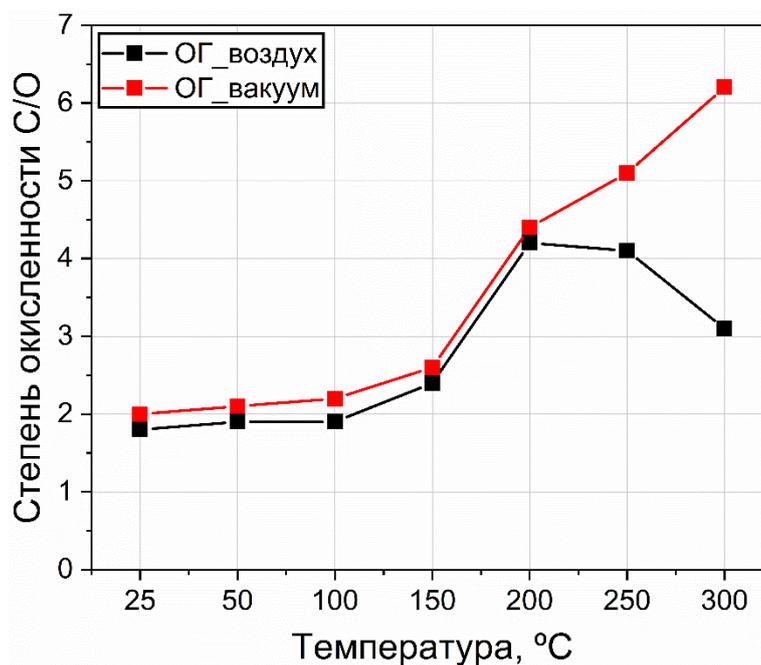


Рисунок 135. Зависимость степени окисленности оксида графена от температуры при отжиге на воздухе (черный) и в вакууме (красный).

Соотношение C/O для образца, отожженного на воздухе достигает максимальных значений ~ 4 , а затем при высоких температурах происходит постепенное уменьшение до ~ 3 . Напротив, при отжиге в вакууме наблюдается монотонное увеличение соотношения C/O, которое достигает значений ~ 6 . Такое различие может быть связано с более легким окислением и образованием карбонильных фрагментов, присутствующих в спектре (рисунок 134), или же с отщеплением фрагментов углеродной структуры при повышенных парциальных давлениях кислорода.

На рисунке 136 (а) представлена зависимость межплоскостного расстояния в мембране ОГ-Х от окружающей температуры. Для большей наглядности нагрев проводился для тонкой пленки, выдержанной предварительно при относительной влажности $\sim 80\%$. При нагревании образца до температуры ~ 130 - 150 °C происходит удаление сорбированной воды и уменьшение межплоскостного расстояния до значений, характерных для ОГ-Б. В диапазоне ~ 150 - 225 °C происходит значительное уменьшение межплоскостного расстояния, связанное с разложением функциональных групп в структуре. Дальнейший нагрев вызывает небольшое изменение межплоскостного расстояния до $\sim 3,5$ Å, связанное с переориентацией наноллистов в структуре селективного слоя.

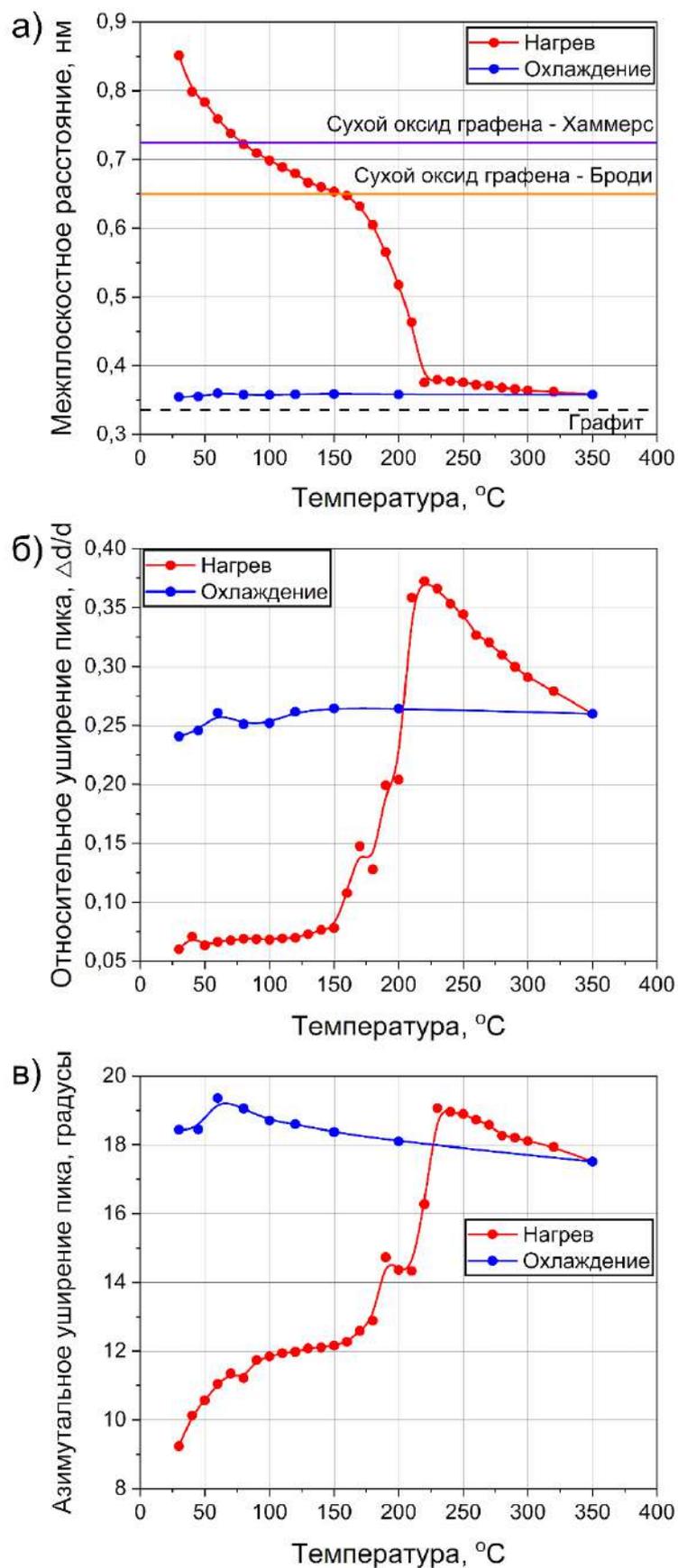


Рисунок 136. Температурная зависимость межплоскостного расстояния (а), относительного уширения дифракционного пика (б) и азимутального уширения (в) для тонкой пленки оксида графена.

Важно отметить, что в процессе термического разложения происходит значительное изменение как химического состава оксида графена, так и упорядочения наноллистов в структуре селективного слоя (рисунок 136 б, в). Столь сильные изменения в микроструктуре по аналогии с интеркаляцией катионов (рисунок 118, рисунок 125 а) должны негативно сказаться на транспортных свойствах селективного слоя. Действительно, все мембраны, отожженные при температурах 150 °С и выше демонстрировали *Кнудсеновский* механизм диффузии, с увеличением проницаемости от ~ 1,5 до 10 раз (рисунок 137).

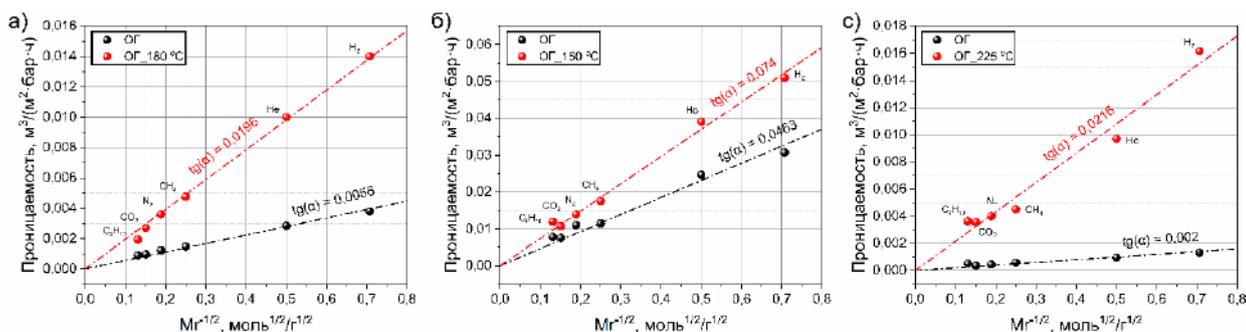


Рисунок 137. Изменение проницаемости мембран на основе оксида графена до и после температурного отжига.

При низких температурах отжига < 150 °С в основном происходит удаление сорбированной воды из структуры и изменение углеродного скелета в результате термической перестройки функциональных групп [189]. Влияние среднетемпературного отжига на транспортные свойства мембран представлены на рисунке 138.

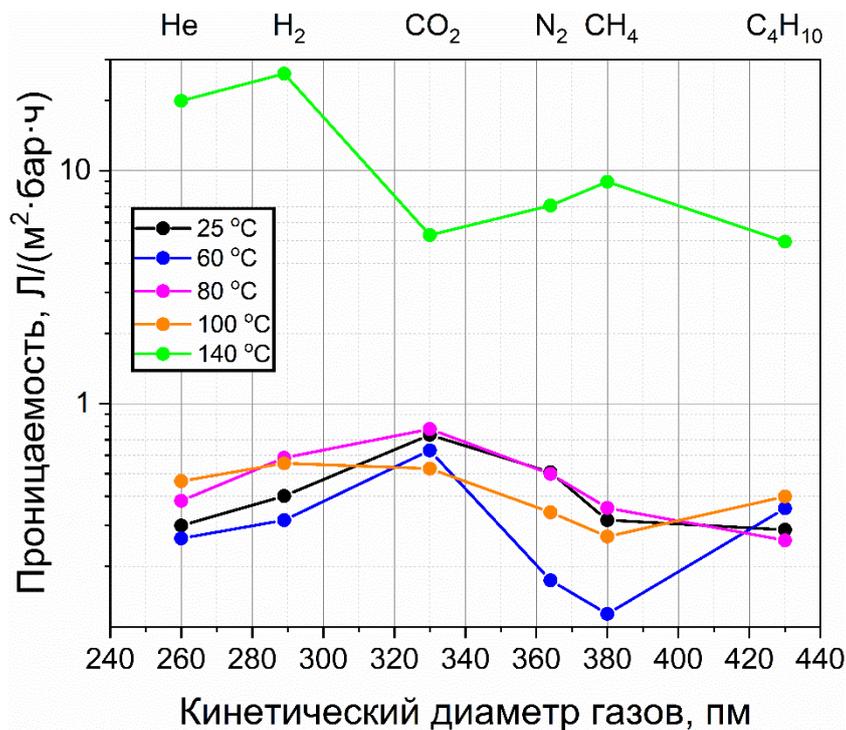


Рисунок 138. Зависимость проницаемости пленки оксида графена, отожжённой последовательно при различных температурах, от кинетического диаметра молекул газа

Из рисунка видно, что полученная мембрана обладала отличным от *Кнудсеновского* механизмом диффузии. Это выражается в высокой проницаемости CO_2 по сравнению с остальными газами в особенности с H_2 и He [145]. Данный результат кажется несколько удивительным, поскольку не совсем понятно, с чем связана столь высокая проницаемость крупных молекул CO_2 , по сравнению с небольшими He и H_2 . Объяснением данного феномена может быть различная растворимость молекул постоянных газов в воде. Действительно, растворимость газов в воде уменьшается в ряду $\text{CO}_2 > \text{C}_4\text{H}_{10} > \text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{N}_2 > \text{He}$. Учитывая, что оксид графена содержит в своей структуре некоторое количество воды, данное объяснение кажется наиболее правдоподобным. Следует, однако, отметить, что в процессе формирования мембраны, особенно методом нанесения на вращающуюся подложку, значительная часть растворителя удаляется и весь массоперенос обуславливается дефектностью структуры. По всей видимости, данная мембрана содержала в своей структуре складки или частично изолированные неровности, в которых конденсировалась вода после экспериментов по паропроницаемости. Длительные отжиги при температурах $80\text{ }^\circ\text{C}$ и выше десорбируют остаточную воду, а также приводят к миграции функциональных групп по поверхности оксида графена [189]. В результате мембрана, отожженная при температуре $140\text{ }^\circ\text{C}$ демонстрирует классический *Кнудсеновский* механизм диффузии.

3.7.2. Электрохимическое восстановление оксида графена

Общая схема композитной мембраны, состоящей из слоя эВОГ на пористой подложке из анодного оксида алюминия, покрытого тонким слоем напыленного золота, представлена на рисунке 139.

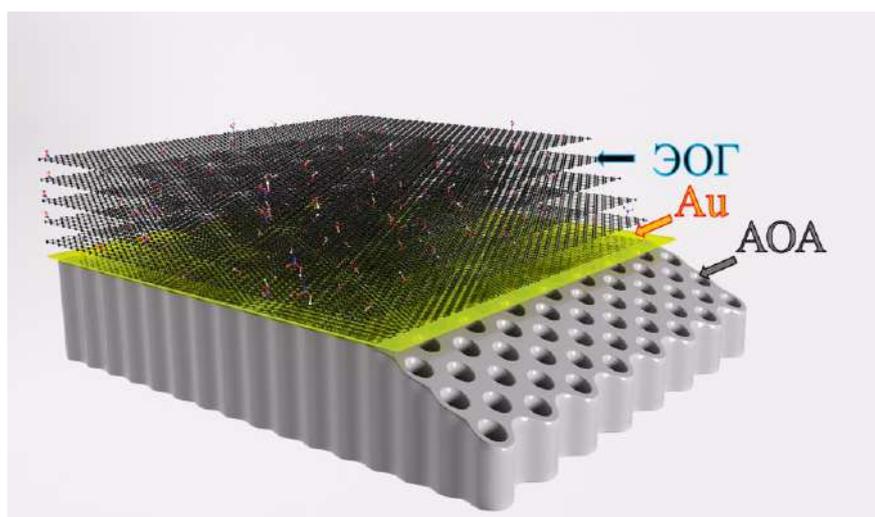


Рисунок 139. Структура электрода эВОГ/Au/АОА.

В процессе восстановления оксида графена при потенциале -1V наблюдалось заметное почернение плёнки, что свидетельствовало о процессе восстановления. Однако, согласно данным

УФ-видимой спектроскопии поглощения, эвОГ остается полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 0,54$ эВ (рисунок 140).

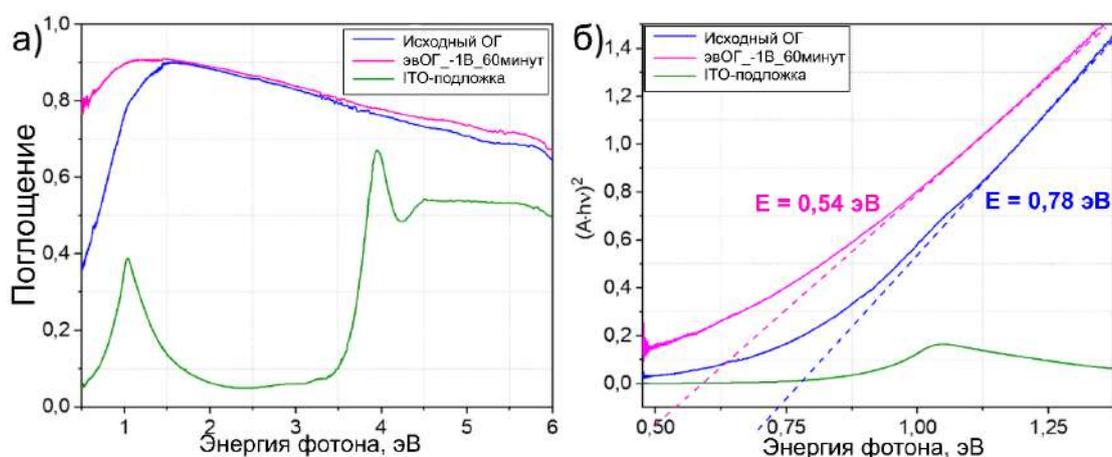


Рисунок 140. (а) UV-видимый спектры и (б) графики Тауца для исходной мембраны ОГ и эвОГ, восстановленного при -1В в течение 60 минут.

Согласно данным РЭМ, оксид графена равномерно распределен по поверхности и полностью покрывает подложку Au/АОА. На микрофотографии скола мембраны видна слоистая структура селективного слоя, средняя толщина слоя ОГ составляла ~ 2 мкм (рисунок 141).

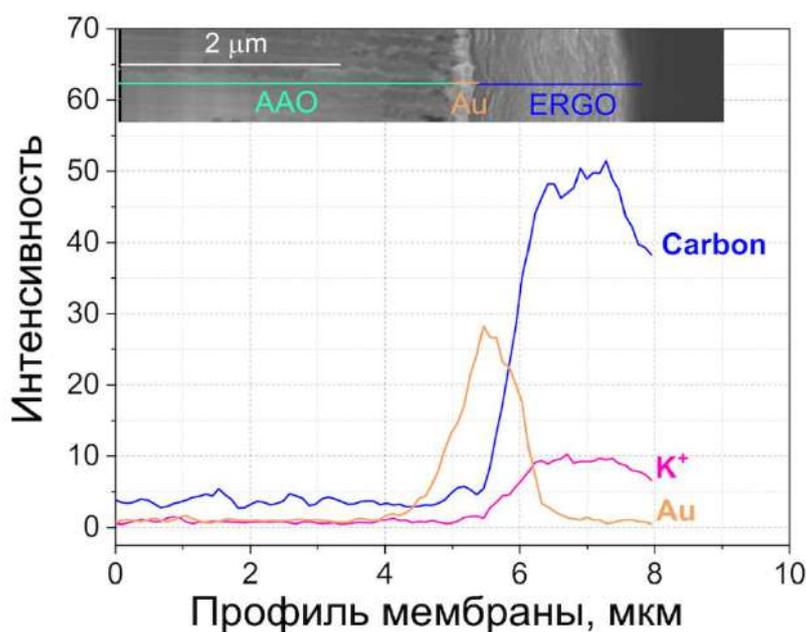


Рисунок 141. Микрофотография (врезка) и РСМА профиль сечения композиционной мембраны. Катионы калия интеркалированы в структуру и равномерно распределены по всей толщине слоя.

После окончания процесса электрохимического восстановления средняя толщина мембраны уменьшалась на ~ 20 -40 % от первоначальной, что было связано с удалением адсорбиро-

ванной воды и функциональных групп из пространства между нанолитами. Повышение гидрофобности мембраны также подтверждается данными контактного угла смачивания (рисунок 142).

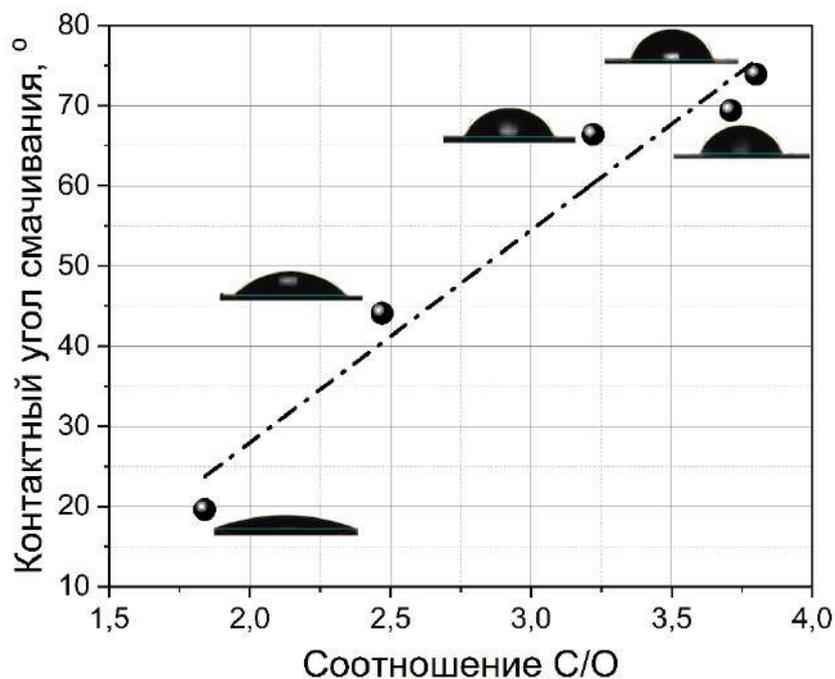


Рисунок 142. Зависимость контактного угла смачивания от содержания углерода (степень окисленности) в мембранах ОГ и эВОГ.

Примечательно, что контактный угол смачивания воды иллюстрирует линейный рост, по мере уменьшения степени окисленности структуры. Увеличение гидрофобности мембраны может свидетельствовать о меньшей проницаемости мембран эВОГ по воде.

По данным РФЭС спектров степень окисленности исходного ОГ-Х составляла $\sim 1,84$, со значительным преобладанием в структуре эпоксидных и гидроксильных групп. Исходное содержание неокисленного углерода в структуре составляло $< 40\%$ (рисунок 143 а, б). При восстановлении ОГ абсолютная интенсивность C=O и C-O компонент спектра значительно уменьшается, а абсолютная интенсивность C-C компоненты увеличивается. Основная стадия электрохимического восстановления заканчивается после первых 30 минут с последующей постепенной стабилизацией химического состава эВОГ. Максимальное соотношение C/O $\sim 3,8$ было достигнуто после 60 минут восстановления (рисунок 143 г).

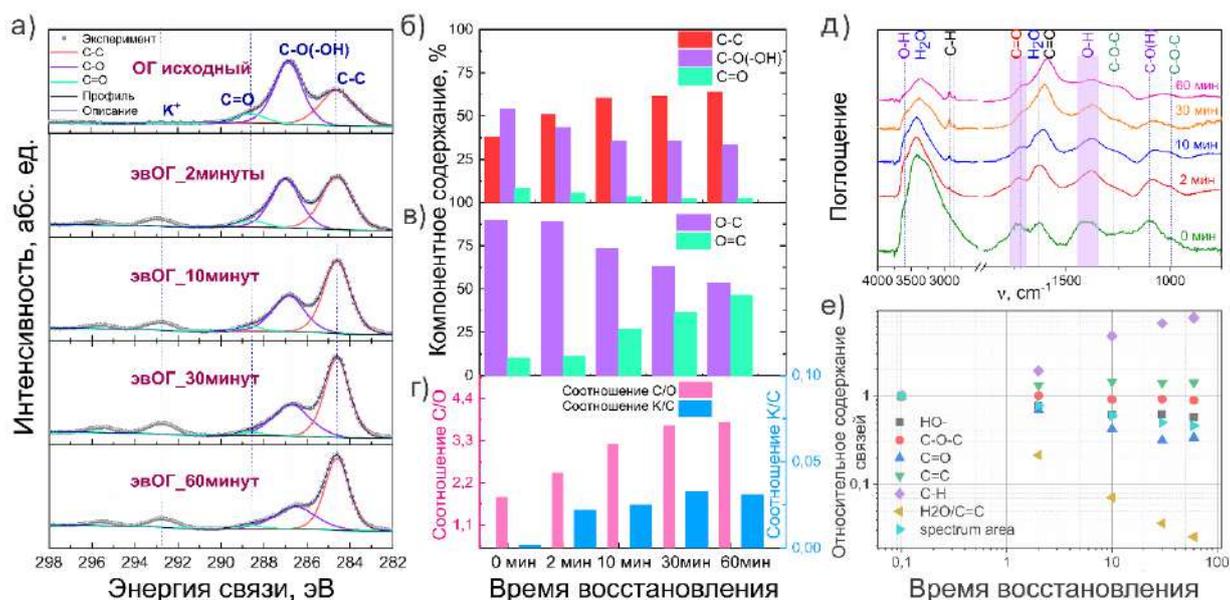


Рисунок 143. РФЭС спектры для ОГ и эВОГ: (а) $C1s$ спектры; (б), (в) – изменение компонент $C1s$ и $O1s$ спектров в процессе восстановления; (г) изменение соотношения C/O и K^+/C в течение всего цикла восстановления; (д) ИК спектры для ОГ и эВОГ мембран; (е) изменение количества воды и функциональных групп, содержащихся в структуре оксида графена по мере восстановления.

На рисунке 143 (д) представлены ИК спектры, снятые с образцов различной степени окисленности. Под воздействием потенциала происходит быстрое уменьшение содержания кислородных групп, сопряженное с ростом $C=C$ связей углерода (1600 см^{-1}), что хорошо соотносится с данными РФЭС. Также в ИК спектрах обнаруживается некоторое увеличение интенсивности $C-H$ мод по мере восстановления ОГ.

Данные ИК спектроскопии и РФЭС использовались для определения количества функциональных групп в мембранах ОГ и эВОГ (таблица 10). Согласно приведенному анализу, количество карбонильных и гидроксильных групп, преобладающих в составе ОГ, значительно уменьшается (таблица 10, рисунок 143 е). Напротив, концентрация эпоксидных групп остается почти постоянной в ходе восстановления, что соответствует более высоким потенциалам восстановления эпоксидной группы по сравнению с гидроксильной группой (таблица 11). Это может быть вызвано различием в количестве $C-O$ связей на один атом кислорода: для восстановления эпоксидной группы требуется оборвать одновременно две $C-O$ связи в отличие от одной $C-O$ связи в случае гидроксильной группы.

Важно отметить, что содержание функциональных групп линеаризуется с уменьшением времени в двойных логарифмических координатах (рисунок 143 е). Наклоны существенно различаются для разных групп, отражая разную скорость реакции (таблица 11).

Таблица 10. Химические (ИК, РФЭС) и структурные параметры ОГ и эВОГ.

Образец	Соотношение групп		С/О	Н ₂ О в сухом ОГ на 100 атомов С	Межплоскостное расстояние при φ = 100%	Контактный угол смачивания воды
	С-ОН/С-О-С	С=С/С-Н				
ОГ	2,22 ± 0,10	23,5 ± 1,5	1,84 ± 0,06	4,10 ± 0,20	1,15 ± 0,03	20 ± 2
эВОГ-2мин	1,57 ± 0,08	16,1 ± 1,0	2,47 ± 0,07	2,20 ± 0,10	-	46 ± 3
эВОГ-10мин	1,35 ± 0,07	7,2 ± 0,5	3,2 ± 0,1	1,60 ± 0,08	1,08 ± 0,03	66 ± 3
эВОГ-30мин	1,33 ± 0,07	5,0 ± 0,4	3,7 ± 0,1	1,00 ± 0,05	-	69 ± 3
эВОГ-60мин	1,24 ± 0,06	4,4 ± 0,3	3,8 ± 0,1	0,60 ± 0,05	0,36 – 0,56	74 ± 3

Таблица 11. Оценки количества функциональных групп и активационных барьеров для электрохимического равновесия различных функциональных групп.

Группы	Количество групп в ОГ/эВОГ на 100 атомов С		Константа скорости реакции	Оценка активационного барьера, эВ	Активационный барьер (литер. ист.), эВ
	ОГ	эВОГ_-1В_60мин			
С-ОН	37 ± 2	18,5 ± 1,0	-0,088 ± 0,008	1,19	1,5
С-О-С	8,4 ± 0,5	7,5 ± 0,5	0,019 ± 0,005	1,94	5,0
С=О	8,2 ± 0,5	2,8 ± 0,2	-0,19 ± 0,02	0,81	1,4
Н ₂ О	4,1 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-0,58 ± 0,02	0,26	0,26
С-С	36,5 ± 2,0	52,0 ± 2,0	0,056 ± 0,005	1,88	6,3
С-Н	1,6 ± 0,2	11,9 ± 0,7	0,34 ± 0,03	0,53	4,3

Результаты сначала были обработаны традиционным способом, чтобы количественно оценить высоту активационного барьера с учётом концентрации групп и соответствующих частот валентных колебаний. Однако полученные активационные барьеры были ~ 1 эВ для всех компонент. Полученные значения хорошо согласуются с энергией связей C=O и C-OH в оксиде графена, однако значительно различаются с другими группами (таблица 11). Эти результаты свидетельствуют о решающей роли межгруппового равновесия и эффектов сопряжения оксида графена в окислительно-восстановительных реакциях. Было обнаружено, что тангенс угла наклона в двойных логарифмических координатах весьма близки к опубликованным энергиям связей в оксиде графена (таблица 11). Хотя линейризация в логарифмических координатах и корреляция тангенса угла наклона с энергией активации функциональных групп вполне оправданы с учётом кинетики процесса, различия в абсолютных значениях вычисленных величин остаются неясными.

Количество интеркалированной воды в структуру оксида графена было вычислено из данных ТГ-МС и составило $\sim 4,1$ молекулу воды на 100 атомов углерода в сухом состоянии (таблица 10). Восстановление оксида графена приводит к быстрому высвобождению молекул воды из структуры эВОГ, достигая значений $\sim 0,6$ молекул воды на 100 атомов углерода для самого восстановленного образца (таблица 10). Потери воды происходят крайне легко и быстро в виду низкого активационного барьера $\sim 0,26$ эВ (таблица 11). Этот барьер намного ниже, чем активационный барьер восстановления функциональных групп, поэтому сорбированная вода быстро покидает структуру оксида графена при восстановлении. Потеря сорбированной воды должна приводить к заметным изменениям межплоскостного расстояния в оксиде графена.

Для исходной мембраны ОГ наблюдается классическая динамика изменения межплоскостного расстояния: межплоскостное расстояние увеличивается от $\sim 8,7$ Å при $\phi = 33\%$ до $\sim 11,5$ Å при $\phi = 100\%$ и до $\sim 13,5$ Å при контакте с жидкой водой, что соответствует поглощению воды $> 0,8$ молекул на атом углерода. При небольшом восстановлении (C/O $\sim 2,47$) межплоскостное расстояние уменьшается. Эффект становится особенно выраженным при высоких влажностях (рисунок 144 а). Это предполагает значительную роль поверхностных функциональных групп в сорбционной емкости по молекулам воды. Дальнейшее восстановление (C/O $\sim 3,8$) приводит к уменьшению межплоскостного расстояния до значений 0,36-0,56 нм (рисунок 144 б). Увеличения межплоскостного расстояния не наблюдается даже при выдерживании мембраны в жидкой воде. Это предполагает практически полное устранение свободной воды из структуры эВОГ. Интересно, что неглубокое восстановление оксида графена приводит к уплощению структуры, в то время как глубокое восстановление – наоборот увеличивает «гофрированность» структуры (таблица 12).

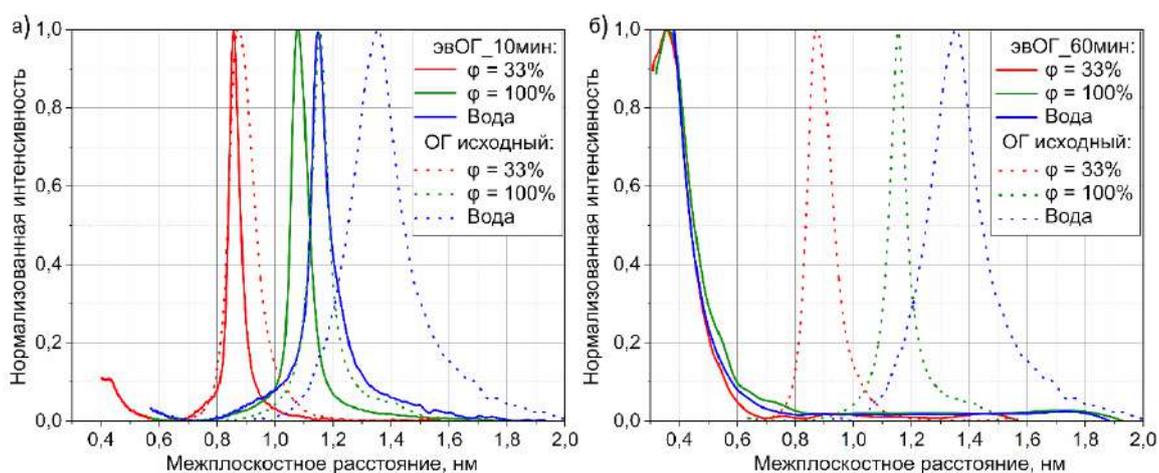


Рисунок 144. Интегральные дифракционные картины для ОГ и эВОГ при различных уровнях относительной влажности для образцов: (а) эВОГ_10 минут и (б) эВОГ_60 минут.

Таблица 12. Межплоскостное расстояние и полуширины пиков для исходного и восстановленных оксидов графена.

Образец	Межплоскостное расстояние, нм			FWHM (радиальная), нм ⁻¹			FWHM (азимутальная), градусы		
	ϕ = 33%	ϕ = 100%	Вода	ϕ = 33%	ϕ = 100%	Вода	ϕ = 33%	ϕ = 100%	Вода
ОГ	0,87	1,15	1,35	0,77	0,35	0,73	14,76	11,73	11,53
эВОГ_10 мин	0,86	1,08	1,15	0,36	0,33	0,35	4,28	3,27	4,72
эВОГ_60 мин	0,36-0,56	0,37-0,56	0,36-0,56	4,86	6,04	9,34	23,4	23,5	22,8

Транспорт постоянных газов через мембраны ОГ осуществляется по *Кнудсеновскому* механизму диффузии. При уменьшении степени окисленности структуры происходит постепенное изменение скорости массопереноса через селективный слой (рисунок 145 а). После первых 10 минут восстановления наблюдается увеличение газопроницаемости. Это можно объяснить высвобождением каналов от сорбированных молекул воды, которые препятствуют массопереносу. На этом этапе межплоскостное расстояние остаётся весьма большим (~ 0,9 нм, таблица 12), чтобы обеспечивать беспрепятственный транспорт для молекул постоянных газов. Дальнейшее восстановление приводит к снижению газопроницаемости. При этом селективность в паре H_2/CO_2 и He/CO_2 слегка увеличивается по сравнению с типичной *Кнудсеновской*, что свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в ОГ (рисунок 145 б). Таким образом после электрохимического восстановления вклад конфигурационной диффузии в механизм массопереноса несколько увеличился по сравнению с обычной *Кнудсеновской* диффузией.

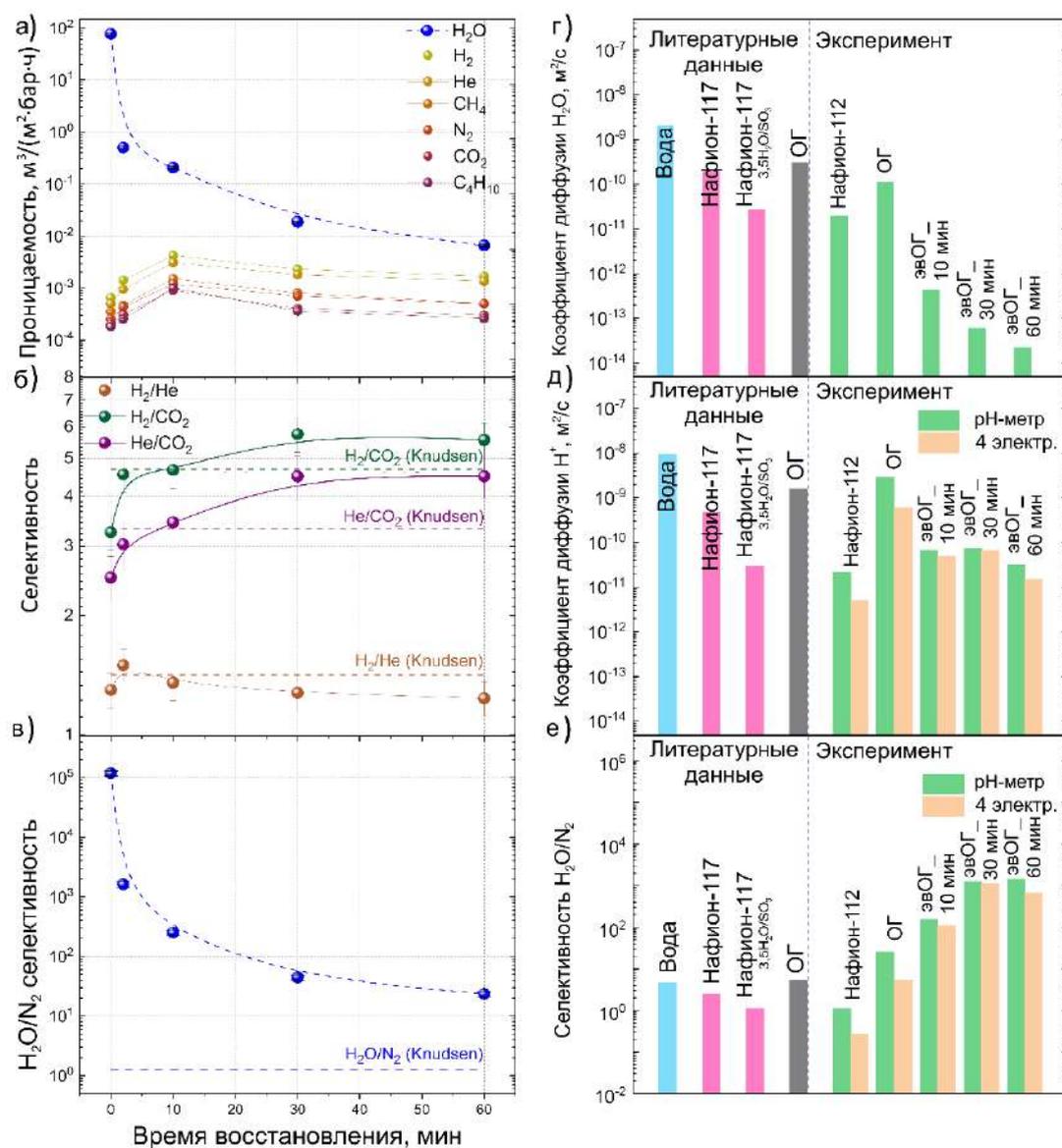


Рисунок 145. Изменение (а) газо- и паропроницаемости; (б) селективности в парах H₂/He, H₂/CO₂, He/CO₂ и (в) H₂O/N₂; (г) коэффициента диффузии воды; (д) коэффициента диффузии протона; (е) селективности в паре H⁺/H₂O в процессе электрохимического восстановления.

Напротив, проницаемость водяных паров непрерывно и резко уменьшается в процессе восстановления, что приводит к потере проницаемости на 4 порядка (рисунок 145 а). Это сопровождается падением селективности в паре H₂O/N₂ от ~ 10⁵ до ~ 20, стремясь к идеальному *Кнудсеновскому* значению. Тем не менее, паропроницаемость все ещё превышает проницаемость по постоянным газам даже после 1 часа восстановления. Коэффициенты диффузии транспорта воды, измеренные экспериментально (рисунок 145 г) и оцененные по механизму растворения-диффузии (формула 12) и лабиринтному транспорту (формула 11), демонстрируют типичные значения коэффициента диффузии для воды ~ 2·10⁻¹⁰ м²/с для исходного ОГ [160]. При восстановлении оксида графена коэффициент диффузии значительно снижается до значений ~ 2,2·10⁻¹⁴ м²/с.

Значительная потеря проницаемости восстановленного оксида графена по парам воды связана со значительным уменьшением количества сорбированной в структуре воды, повышении гидрофобности нанолитов и сужении размера двумерной щели. С точки зрения массопереноса электрохимическое восстановление увеличивает активационные барьеры диффузии для молекул воды по мере уменьшения степени окисленности. Таким образом, огромное влияние электрохимического восстановления на паропроницаемость через селективный слой эВОГ происходит как за счёт подавления сорбционной емкости, так и за счёт сужения межслоевого пространства.

Рассчитанный коэффициент диффузии протонов для исходного оксида графена составил $2,85 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (рисунок 145 е). В результате селективность разделения в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ остаётся невысокой ~ 25 . Результаты, полученные с использованием прямого рН измерения и 4-ех электродной схемы демонстрируют схожие друг с другом значения, демонстрирующие высокую скорость транспорта H^+ по сравнению с противоионами. Коэффициент диффузии H^+ через эВОГ уменьшается по мере восстановления оксида графена вплоть до $3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для образца эВОГ_60минут. В свою очередь, уменьшение коэффициента диффузии для молекул воды при одинаковой степени восстановления оксида графена происходит с гораздо большей силой (рисунок 145 г). Различия в коэффициентах диффузии позволяют рассчитать идеальную селективность в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O} \sim 1400$ (рисунок 145 д).

Такая разница в коэффициентах диффузии вызвана различием в механизмах транспорта молекул воды и протонов в восстановленном оксиде графена. В целом принято, что протоны в оксиде графена двигаются по двум механизмам: механизм *Гроттгуса* или вместе с молекулами воды в виде катиона гидроксония (H_3O^+) [190]. В структуре эВОГ практически отсутствуют свободные молекулы воды, в результате чего доминирующим транспортом является механизм *Гроттгуса*. Методами квантовохимических расчётов были определены активационные барьеры для различной степени окисленности структуры оксида графена. В результате для самого восстановленного ОГ энергия активации транспорта молекул воды составила $\sim 0,5 \text{ эВ}/\text{\AA}$, против $\sim 0,3 \text{ эВ}/\text{\AA}$.

Таким образом, электрохимическое восстановление мембран на основе оксида графена приводит к значительному изменению химического состава и микроструктуры селективного слоя. В результате чего происходит значительное увеличение активационного барьера для транспорта молекул воды. Высокие коэффициенты диффузии протонов в совокупности с низкой проницаемостью молекул воды делает мембраны на основе эВОГ отличными кандидатами для использования в топливных элементах, электролизерах, поточных батареях и других устройствах для хранения и преобразования энергии.

3.8. Исследование транспортных свойств мембран на основе оксида графена по парам низших спиртов

Микроструктура и транспортные свойства мембран оксида графена по молекулам низших спиртов исследовалось для ультратонких мембран (~ 100 нм) на основе ОГ-Х (C/O ~ 1,87). На рисунке 146 представлена зависимость межплоскостного расстояния от относительного содержания паров в газовом потоке.

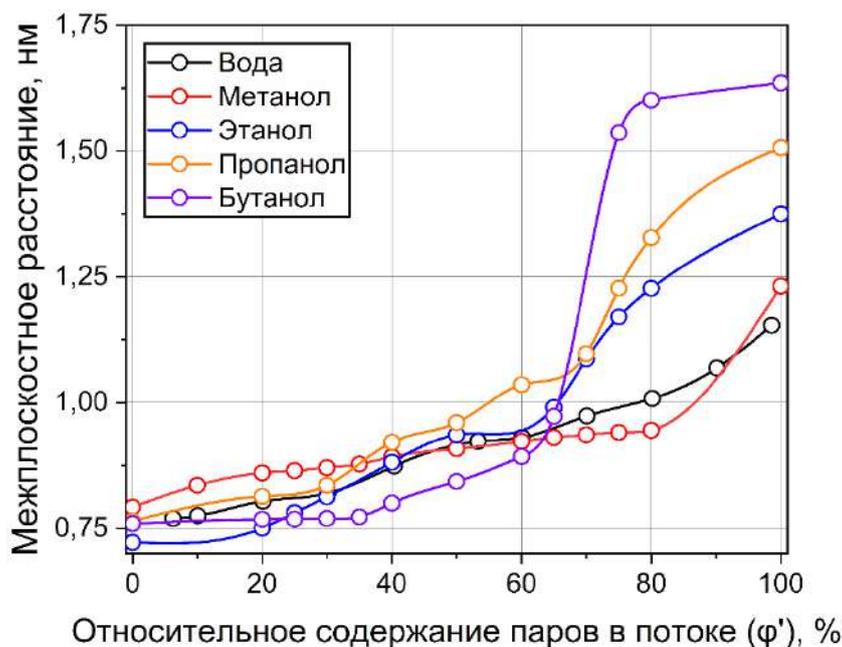


Рисунок 146. Зависимость межплоскостного расстояния в селективном слое для спиртов и воды в зависимости от относительного содержания паров в потоке.

Мембраны, выдержанные в парах спирта, демонстрируют значительное увеличение межплоскостного расстояния по аналогии с парами воды, которое изменяется от ~ 7,5 Å в сухом состоянии до 12,3, 13,75, 15,06 и 16,35 для метанола, этанола, пропанола и бутанола соответственно. При этом наблюдается резкое увеличение межплоскостного расстояния при содержании спирта в потоке ~ 65-70%, что свидетельствует об образовании второго слоя молекул между слоями оксида графена.

Анализ уширений дифракционных пиков показывает резкое увеличение относительного уширения пика при относительном содержании паров в потоке ~ 65-70% (рисунок 147). Такое поведение может быть вызвано энергетическими барьерами, связанным с интеркаляцией дополнительного слоя молекул между листами оксида графена. Ожидается, что этот эффект напрямую связан с размерами молекул, в результате чего наибольшее изменение наблюдается для молекул бутанола. Интересно, что при интеркаляции первого слоя молекул в структуру оксида графена наблюдается образование двух различных пиков, что может быть связано с эффектом интерстратификации (рисунок 148).

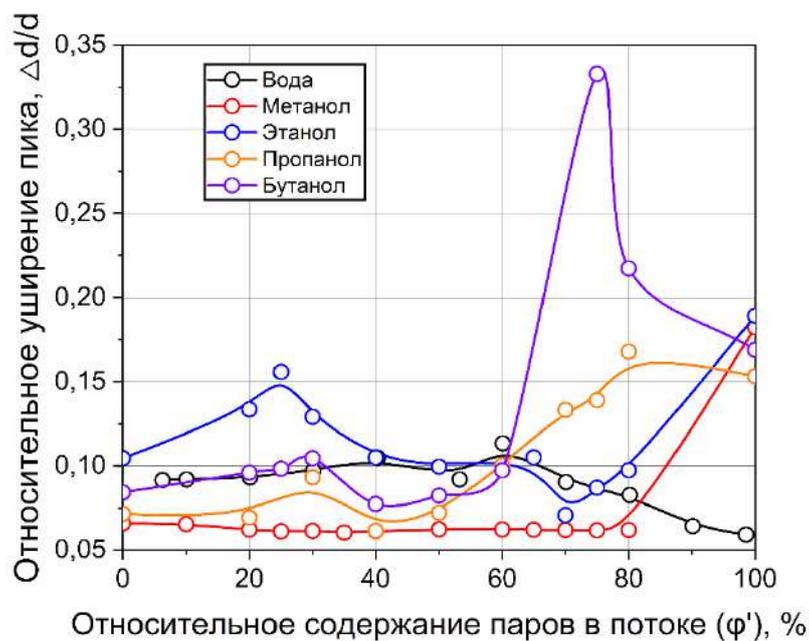


Рисунок 147. Зависимость относительного уширения дифракционных пиков для спиртов и воды в зависимости от относительного содержания паров в потоке.

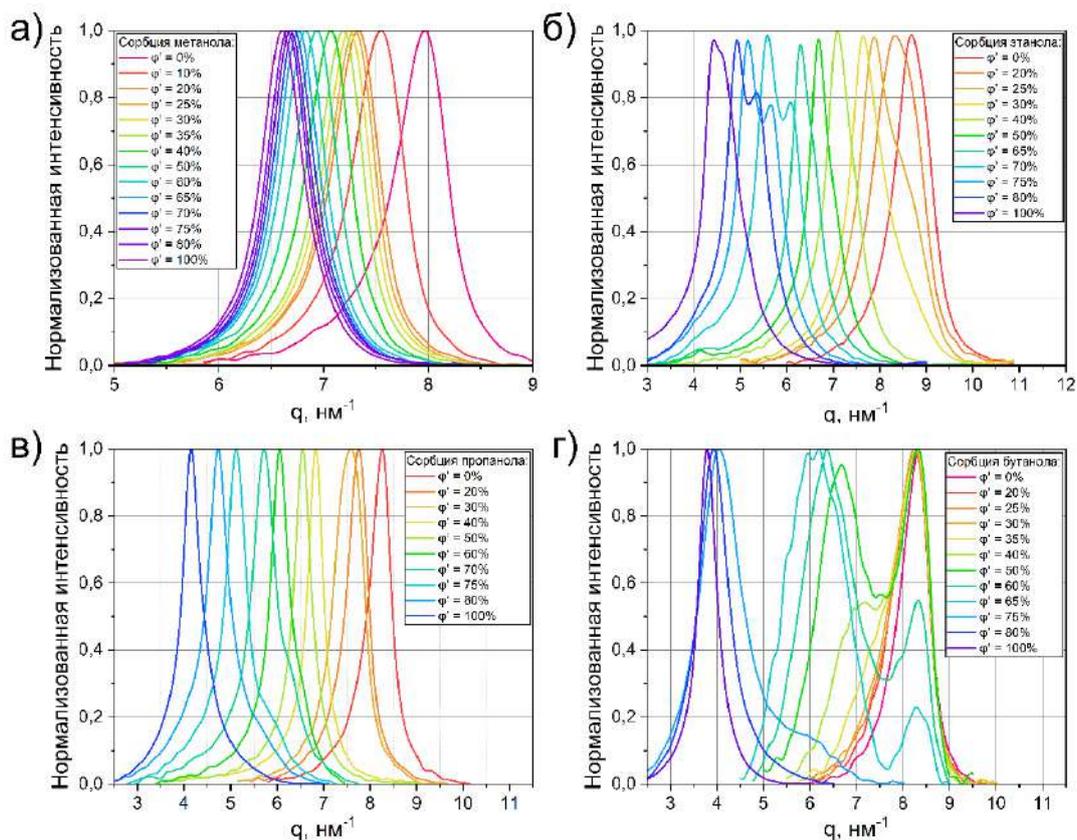


Рисунок 148. Дифракционные картины, полученные с тонкой плёнки оксида графена в процессе сорбции метанола (а), этанола (б), пропанола (в) и бутанола (г).

Следует отметить, что межплоскостное расстояние в случае бутанола не изменяется вплоть до $\phi' \sim 35\%$. Это свидетельствует о значительных активационных барьерах транспорта крупных молекул. Кроме размерного эффекта на интеркаляцию может также оказывать влияние

размер гидрофобной части молекулы спирта. На рисунке 147 видно, что величина относительного уширения пика при интеркаляции второго слоя молекул спирта увеличивается в ряду $C_1 < C_2 < C_3 < C_4$. Интересно, что относительное изменение ширины пика в случае молекул воды наоборот уменьшается при высоких влажностях потока. Это связано с началом образования третьего слоя молекул воды между нанолитами, в результате чего происходит эффективное экранирование и молекулы воды беспрепятственно продвигаются внутри наноканалов.

Наблюдаемые изменения в микроструктуре оксида графена при выдерживании в парах воды должны находить отражения в сорбционной емкости мембран (рисунок 149).

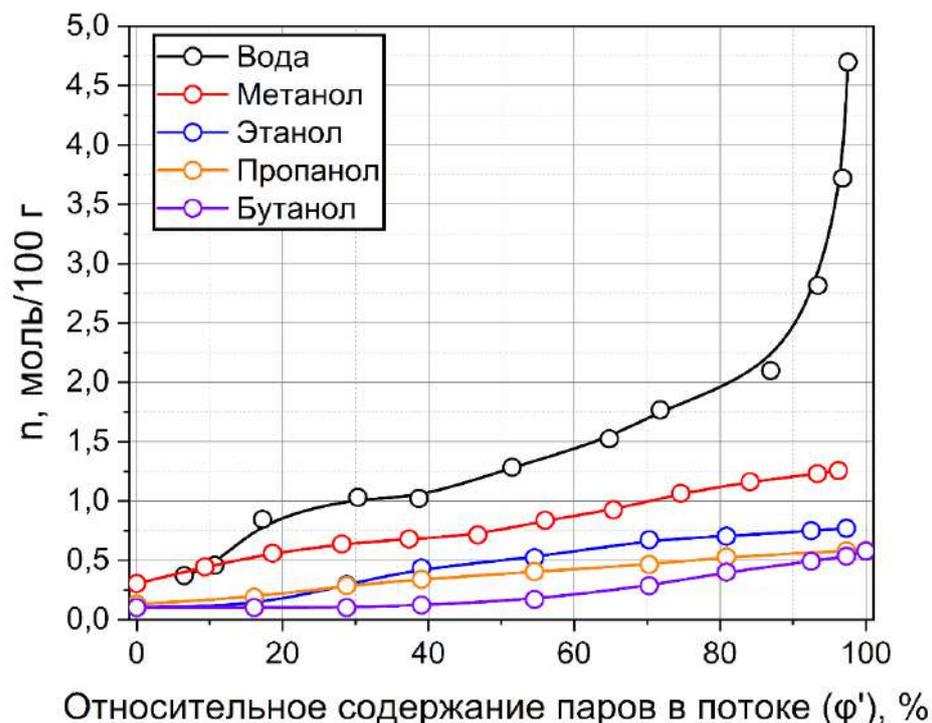


Рисунок 149. Сорбционная емкость оксида графена по молекулам воды и низших спиртов.

Несмотря на значительные различия в межплоскостных расстояниях, изотермы сорбции, полученные при выдерживании толстых мембран (~ 6 мкм) в парах жидкостей, показывают, что оксид графена охотнее сорбирует небольшие гидрофильные молекулы, нежели молекулы, содержащие крупные неполярные фрагменты. Полученные экспериментальные данные по сорбционной емкости оксида графена хорошо сходятся с данными, опубликованными в работе [160]. Учитывая разницу в сорбционной емкости оксида графена, а также различия в микроструктуре селективного слоя в процессе сорбции спирта, можно предположить, что проницаемость будет обратно пропорциональна размеру переносимого спирта.

Проницаемость исследуемых мембран по парам воды и низших спиртов приведена на рисунке 150.

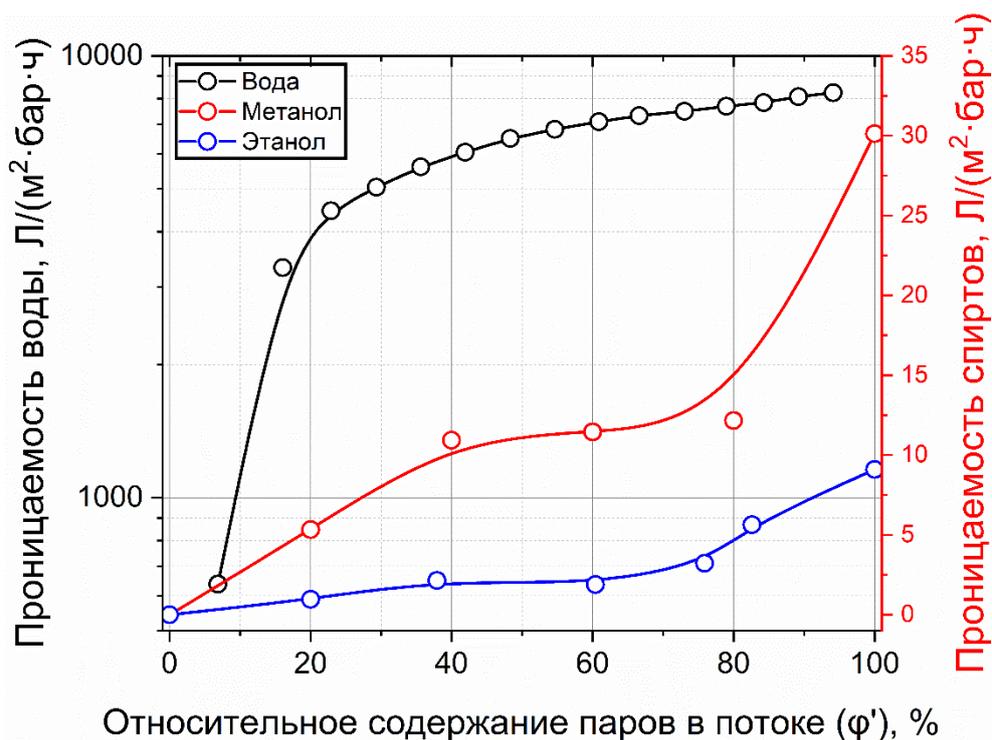


Рисунок 150. Зависимость паропроницаемости воды и спиртов от относительного содержания паров в потоке. На графике не представлены бутанол и пропанол, поскольку их содержание в водимой пробе было меньше, чувствительности детектора ($\sim 5 \cdot 10^{-10}$ г/см³).

Можно видеть, что транспортные свойства по молекулам низших спиртов на порядки ниже, чем по молекулам воды. На графике не приведены данные для пропанола и бутанола, поскольку их содержание во вкалываемой смеси было ниже чувствительности детектора. В представленных условиях идеальная селективность в парах $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ составляет ~ 620 и 3758 и достигается при 60% содержании паров в потоке. Следует сразу оговориться, что эксперимент проводился в условиях изменения «влажности» только с одной стороны мембраны. При этом относительная влажность потока со стороны пермеата поддерживалась близкой к нулю. Как было показано ранее, максимальный поток воды через мембрану в режиме *in operando* достигается при увеличении относительной влажности потока на стороне пермеата. В результате идеальная селективность в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ может достигать значений $\sim 6,5 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^4$ соответственно. Таким образом ультратонкие селективные слои на основе оксида графена могут эффективно использоваться для осушения и разделения водно-спиртовых смесей.

4. Заключение

Подводя итоги работы, можно заключить, что транспортные свойства мембран на основе оксида графена напрямую зависят не только от химического состава и микроструктуры мембран, но и от условий проведения процесса разделения. Низкодефектные мембраны, полученные из оксида графена по методу Эйглера, демонстрируют значительный вклад конфигурационной диффузии в транспортные свойства, что позволяет проводить селективное разделение легких и тяжелых газов. Проницаемость мембран по парам воды на 1-3 порядка превышает проницаемость по постоянным газам, ввиду облегченного транспорта в межслоевом пространстве и высокой сорбционной емкости ГО по воде. При этом проницаемость по парам воды зависит как от количества сорбированных молекул, так и от длины диффузного пути между нанослоями. Поскольку сорбционные характеристики мембран определяются количеством кислородных групп, наибольшей проницаемостью по парам воды обладают мембраны, полученные из оксида графена с высоким соотношением С/О и малым латеральным размером нанолита < 1 мкм. Ключевым параметром, определяющим проницаемость оксида графена по парам, является межслоевое расстояние в оксиде графена, динамически изменяющееся с парциальным давлением пенетранта как в исходной смеси, так и в пермеате (то есть параметрами проведения процесса разделения). Экспоненциальный рост проницаемости с увеличением ширины нанощели приводит к существенному снижению градиента активности внутри мембраны, что продемонстрировано в *in operando* дифракционных экспериментах. Удивительно низкие градиенты активности воды ($\sim 1/10$ от разницы парциальных давлений над- и подмембранном пространстве) наблюдаются даже в толстых мембранах оксида графена, что предполагает сильную (10-кратную) недооценку проницаемости ГО по воде во всех предыдущих исследованиях. С учетом экспериментального градиента активности внутри селективного слоя, предельная проницаемость мембран достигает $\sim 3000 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$. При этом поток воды через мембрану оказывается ограничен условиями теплопереноса, что подтверждается существенным падением температуры мембраны (до $6 \text{ }^\circ\text{C}$) в первапорационных экспериментах. Рассчитанные значения проницаемости мембран по воде в *in operando* процессе позволяют определить наиболее эффективные условия проведения процессов осушения газов и первапорационного опреснения морской воды. Показано, что идеальная селективность процесса разделения водно-спиртовых смесей может достигать значений $\sim 2 \cdot 10^4$ в зависимости от парциального давления воды со стороны пермеата.

Установлено, что межплоскостное расстояние в мембранах оксида графена также определяется типом и концентрацией вводимого катиона. В целом, межплоскостное расстояние в оксиде графена увеличивается с уменьшением поляризуемости катиона и с уменьшением ионной силы контактирующего раствора. Максимальные значения межслоевого расстояния (2-3 нм) достигаются для мембран, содержащих катионы Li^+ и Mg^{2+} . Внедрение катионов с одной стороны,

способствует увеличению размера нанощели, снижая сопротивление массопереносу воды, а с другой – блокирует транспорт молекул гидратированными катионами. Таким образом, при внедрении катионов с малым радиусом гидратной оболочки происходит существенное уменьшение доступного для транспорта молекул пространства, что приводит к значительному падению производительности мембраны, а при внедрении катионов с большим радиусом гидратной оболочки межслоевое пространство увеличивается, способствуя увеличению проницаемости по парам воды. Внедрение двухвалентных катионов также блокирует каналы транспорта постоянных газов. Это связано со специфическим взаимодействием двухзарядных катионов с функциональными группами, расположенными на поверхности наноллистов оксида графена. Таким образом, модификация межслоевого пространства мембраны катионами II группы позволяет на порядок увеличить селективность в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, до значений $\sim 10^5$ и не изменяя проницаемости по парам воды.

Инкапсуляция мембран при помощи эпоксидных смол приводит к фиксации межплоскостного расстояния в результате химической «сшивки» наноллистов полиаминами. Это противоречит высказанному авторами работы [39] тезису о возможности «тонкой» настройки размера двумерной щели в такого рода селективных слоях. Такие мембраны демонстрируют постоянство межплоскостного расстояния, обусловленного сшивкой слоев полиаминами, вне зависимости от парциального давления паров воды и ионной силы раствора. Мембраны, модифицированные полиаминами могут использоваться для селективного разделения ионов в зависимости от радиуса их гидратной оболочки, достигая значений идеальной селективности в паре $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+} \sim 300$.

Модификация мембран углеродными наночастицами приводит к увеличению их устойчивости к повышенным перепадам давления. Падение проницаемости по парам воды для мембран, модифицированных фуллеренолами, не превышает 25% по сравнению с 3-ех кратным падением проницаемости для немодифицированной мембраны. Внедрение углеродных наночастиц способствует увеличению производительности мембран в процессе первапорационного опреснения воды на 50% и более.

Помимо быстрого транспорта молекул воды (с коэффициентами диффузии $\sim 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$) мембраны на основе оксида графена демонстрируют способность быстрого транспорта протонов с коэффициентом диффузии $\sim 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Уменьшение межплоскостного расстояния, достигаемое посредством электрохимического восстановления оксида графена, приводит к существенному падению коэффициента диффузии для молекул воды, тогда как коэффициент диффузии протонов снижается гораздо менее значительно ввиду наличия поверхностных гидроксильных групп на поверхности наноллистов. Таким образом, восстановление оксида графена позволяет существенно увеличить селективности разделения в паре $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ до значений ~ 1400 , при соотношении $\text{C}/\text{O} \sim 3,8$.

Таким образом, мембраны на основе оксида графена демонстрируют крайне высокую проницаемость и селективность по молекулам воды, превышающую данные характеристики большинства известных полимерных и неорганических мембранных материалов. Это обуславливает высокий потенциал их промышленного использования в различных баромембранных процессах: нанофильтрации, мембранной дистилляции, первапорации и газовом транспорте. Данные мембраны могут быть с успехом использованы для решения задач, связанных с транспортом воды, в том числе: обессоливания морской воды, осушения растворителей или газов. Возможность контроля проницаемости мембран с помощью межплоскостного расстояния дополнительно открывает широкие возможности дизайна мембранных материалов на основе оксида графена, а также настройки производительности и селективности мембраны с варьированием внешних условий. Кроме того, способность мембран оксида графена к быстрому транспорту протонов делает их перспективной заменой протон-проводящим мембран Nafion в традиционных и метанольных топливных элементах.

Основные результаты и выводы:

1. Определены основные корреляции между размером двумерной щели в мембранах оксида графена и их паропроницаемостью при различных парциальных давлениях паров воды и низших спиртов в ретентате и пермеате. Установлено, что межслоевое расстояние незначительно изменяется по глубине мембраны, что свидетельствует о малом градиенте активности пенетранта в толще мембраны. Предложено, что скорость массопереноса молекул воды через селективный слой оксида графена ограничивается теплопереносом на интерфейсах мембраны.
2. Показано, что интеркаляция катионов приводит к существенному изменению межплоскостного расстояния в оксиде графена. Увеличение межплоскостного расстояния и степени разупорядоченности микроструктуры коррелирует с уменьшением поляризуемости катиона и ионной силы контактирующего раствора. Интеркаляция катионов в структуру оксида графена приводит к существенному уменьшению доступного для транспорта молекул пространства. Это в значительной степени уменьшает производительность первапорационного опреснения воды по сравнению с немодифицированной мембраной.
3. Показано, что интеркаляция мембран оксида графена катионами II группы позволяет увеличить селективность мембран в паре H_2O/N_2 до 10^5 без падения производительности по парам воды.
4. Установлено, что инкапсуляция мембран с использованием эпоксидных смол приводит к фиксации межплоскостного расстояния. Показано, что межплоскостное расстояние в инкапсулированных мембранах не зависит ни от парциального давления водяных паров, ни

от ионной силы раствора, что обусловлено химической «сшивкой» наноллистов при помощи полиаминов. Показано, что размер и ориентация полиамина играет ключевую роль в размере нанощели инкапсулированной мембраны.

5. Показано, что интеркаляция углеродных наночастиц в структуру оксида графена приводит к увеличению его устойчивости при повышенных перепадах давления, позволяя сохранить проницаемость при избыточном давлении 1 бар по сравнению с немодифицированной мембраной. Показано, что внедрение углеродных наночастиц в структуру оксида графена способствует увеличению производительности мембран в процессе первапорационного опреснения.
6. Продемонстрирована принципиальная возможность селективного транспорта протонов через мембрану на основе электрохимически восстановленного оксида графена. Установлено, что уменьшение межплоскостного расстояния в оксиде графена позволяет повысить селективность в паре H^+/H_2O до ~1400.

Список цитируемой литературы

- [1] M. Mulder, “Energy Requirements in Membrane Separation Processes,” in *Membrane Processes in Separation and Purification*, 1994, pp. 445–475. doi: 10.1007/978-94-015-8340-4_22.
- [2] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, and R. Leysen, “A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production,” *Environ. Prog.*, vol. 22, no. 1, pp. 46–56, Apr. 2003, doi: 10.1002/ep.670220116.
- [3] M. M. A. Shirazi, A. Kargari, and M. J. A. Shirazi, “Direct contact membrane distillation for seawater desalination,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 368–375, 2012, doi: 10.1080/19443994.2012.719466.
- [4] I. Prihatiningtyas, A.-H. A. H. Al-Kebisi, Y. Hartanto, T. M. Zewdie, and B. Van der Bruggen, “Techno-economic assessment of pervaporation desalination of hypersaline water,” *Desalination*, vol. 527, p. 115538, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.desal.2021.115538.
- [5] B. Yang, W. Yuan, F. Gao, and B. Guo, “A review of membrane-based air dehumidification,” *Indoor Built Environ.*, vol. 24, no. 1, pp. 11–26, 2015, doi: 10.1177/1420326X13500294.
- [6] Z. Dai *et al.*, “Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 274, no. May, p. 119044, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119044.
- [7] L. Huang and R. Qi, “A comprehensive review on assembly design strategies on proton exchange membrane applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 80, pp. 33903–33918, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.07.271.
- [8] W. R. Clark, D. Gao, M. Neri, and C. Ronco, “Solute Transport in Hemodialysis: Advances and Limitations of Current Membrane Technology,” *Contrib. Nephrol.*, vol. 191, pp. 84–99, 2017, doi: 10.1159/000479258.
- [9] J. H. Kim, “Grand Challenges in Membrane Applications—Gas and Vapor,” *Front. Membr. Sci. Technol.*, vol. 1, no. February, pp. 1–3, 2022, doi: 10.3389/frmst.2022.853402.
- [10] L. M. Robeson, “The upper bound revisited,” *J. Memb. Sci.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [11] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [12] S. C. Ray, *Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, no. ii. Elsevier Inc., 2015. doi: 10.1016/b978-0-323-37521-4.00002-9.
- [13] R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim, “Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes,” *Science (80-.)*,

- vol. 335, no. 6067, pp. 442–444, 2012, doi: 10.1126/science.1211694.
- [14] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,” *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [15] R. K. Joshi, S. Alwarappan, M. Yoshimura, V. Sahajwalla, and Y. Nishina, “Graphene oxide: The new membrane material,” *Appl. Mater. Today*, vol. 1, no. 1, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1016/j.apmt.2015.06.002.
- [16] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, Feb. 2014, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [17] L. Ding *et al.*, “MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1038/s41467-017-02529-6.
- [18] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013, doi: 10.1038/nchem.1589.
- [19] E. H. Ang and J. W. Chew, “Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide-Based Membrane for Ultrafast Solvent Permeation,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 24, pp. 10002–10007, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01873.
- [20] S. L. Wee, C. T. Tye, and S. Bhatia, “Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, no. 3, pp. 500–516, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.07.010.
- [21] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “The chemistry and applications of metal-organic frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6149, 2013, doi: 10.1126/science.1230444.
- [22] R. Wang, M. Wei, and Y. Wang, “Secondary growth of covalent organic frameworks (COFs) on porous substrates for fast desalination,” *J. Memb. Sci.*, vol. 604, no. February, p. 118090, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118090.
- [23] J. Yu, Q. Wang, D. O’Hare, and L. Sun, “Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 19, pp. 5950–5974, 2017, doi: 10.1039/c7cs00318h.
- [24] J. Hu *et al.*, “Layered double hydroxide membrane with high hydroxide conductivity and ion selectivity for energy storage device,” *Nat. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-23721-9.
- [25] D. I. Petukhov, O. O. Kapitanova, E. A. Eremina, and E. A. Goodilin, “Preparation, chemical features, structure and applications of membrane materials based on graphene oxide,”

- Mendeleev Commun.*, vol. 31, no. 2, pp. 137–148, 2021, doi: 10.1016/j.mencom.2021.03.001.
- [26] E. A. Chernova *et al.*, “The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes,” *Carbon N. Y.*, vol. 183, pp. 404–414, 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.07.011.
- [27] A. A. Eliseev *et al.*, “Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes,” *2D Mater.*, vol. 6, no. 3, 2019, doi: 10.1088/2053-1583/ab15ec.
- [28] Q. Liu, K. M. Gupta, Q. Xu, G. Liu, and W. Jin, “Gas permeation through double-layer graphene oxide membranes: The role of interlayer distance and pore offset,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 209, pp. 419–425, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.07.044.
- [29] L. Chen *et al.*, “Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing,” *Nature*, vol. 550, no. 7676, pp. 380–383, 2017, doi: 10.1038/nature24044.
- [30] U. Hofmann, A. Frenzel, and E. Csalán, “Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen,” *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 510, no. 1, pp. 1–41, Jan. 1934, doi: 10.1002/jlac.19345100102.
- [31] A. Iakunkov *et al.*, “Swelling of graphene oxide membranes in alcohols: Effects of molecule size and air ageing,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 18, pp. 11331–11337, 2019, doi: 10.1039/c9ta01902b.
- [32] A. V. Kaplin, A. T. Rebrikova, E. A. Eremina, N. A. Chumakova, N. V. Avramenko, and M. V. Korobov, “Sorption of Polar Sorbents into GO Powders and Membranes,” *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 1, pp. 1–12, 2023, doi: 10.3390/membranes13010053.
- [33] S. Zheng, Q. Tu, J. J. Urban, S. Li, and B. Mi, “Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 6440–6450, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b02999.
- [34] S. Zheng, Q. Tu, M. Wang, J. J. Urban, and B. Mi, “Correlating Interlayer Spacing and Separation Capability of Graphene Oxide Membranes in Organic Solvents,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 5, pp. 6013–6023, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c01550.
- [35] Z. Zhao, S. Ni, X. Su, Y. Gao, and X. Sun, “Thermally Reduced Graphene Oxide Membrane with Ultrahigh Rejection of Metal Ions’ Separation from Water,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 17, pp. 14874–14882, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02972.
- [36] W. S. Hung *et al.*, “Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 2983–2990, 2014, doi: 10.1021/cm5007873.
- [37] E. A. Chernova *et al.*, “Oxidized Carbon-Based Spacers for Pressure-Resistant Graphene Oxide Membranes,” *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 10, pp. 1–14, 2022, doi: 10.3390/membranes12100934.

- [38] W. Li, W. Wu, and Z. Li, "Controlling Interlayer Spacing of Graphene Oxide Membranes by External Pressure Regulation," *ACS Nano*, vol. 12, no. 9, pp. 9309–9317, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b04187.
- [39] J. Abraham *et al.*, "Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 6, pp. 546–550, 2017, doi: 10.1038/nnano.2017.21.
- [40] S. Yu *et al.*, "Unlocking the limits of diffusion and adsorption of metal-crosslinked reduced graphene oxide membranes for gas separation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 586, no. October 2021, p. 152868, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152868.
- [41] Z. Li *et al.*, "Tunable nano-wrinked channels of reduced graphene oxide membranes for molecular sieving gas separation," *Carbon N. Y.*, vol. 216, no. October 2023, 2024, doi: 10.1016/j.carbon.2023.118524.
- [42] Y. Li *et al.*, "Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 14, pp. 8314–8323, 2019, doi: 10.1021/acs.est.9b01914.
- [43] C. Mattevi *et al.*, "Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900166.
- [44] M. Mohandoss, S. Sen Gupta, A. Nelleri, T. Pradeep, and S. M. Maliyekkal, "Solar mediated reduction of graphene oxide," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 2, pp. 957–963, 2017, doi: 10.1039/c6ra24696f.
- [45] P. L. Chiu *et al.*, "Microwave- and nitronium ion-enabled rapid and direct production of highly conductive low-oxygen graphene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 13, pp. 5850–5856, 2012, doi: 10.1021/ja210725p.
- [46] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, "New insights into the structure and reduction of graphite oxide," *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 403–408, 2009, doi: 10.1038/nchem.281.
- [47] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H. M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4466–4474, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [48] A. Zhou, J. Bai, W. Hong, and H. Bai, "Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications," *Carbon N. Y.*, vol. 191, pp. 301–332, May 2022, doi: 10.1016/J.CARBON.2022.01.056.
- [49] H. Thiele, "Graphit und Graphitsäure," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 190, no. 1, pp. 145–160, May 1930, doi: 10.1002/zaac.19301900114.
- [50] U. Hofmann and E. König, "Untersuchungen über Graphitoxyd," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 234, no. 4, pp. 311–336, 1937, doi: 10.1002/zaac.19372340405.
- [51] G. Ruess, "Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)," *Monatshefte für Chemie*, vol. 76, no.

- 3–5, pp. 381–417, 1947, doi: 10.1007/BF00898987.
- [52] W. Scholz and H. P. Boehm, “Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids,” *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, vol. 369, no. 3–6, pp. 327–340, 1969, doi: 10.1002/zaac.19693690322.
- [53] A. M. Dimiev and J. M. Tour, “Mechanism of Graphene Oxide Formation,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 3060–3068, Mar. 2014, doi: 10.1021/nn500606a.
- [54] X. Chen, Z. Qu, Z. Liu, and G. Ren, “Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 27, pp. 23503–23510, 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c01963.
- [55] Brodie, “XIII. On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, Dec. 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [56] N. A. Chumakova *et al.*, “Phase transformation in the ‘Brodie graphite oxide-acetonitrile’ system - influence of the oxidizing level of the material,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 13, pp. 9648–9655, 2023, doi: 10.1039/d3cp00426k.
- [57] L. Staudenmaier, “Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, May 1898, doi: 10.1002/cber.18980310237.
- [58] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [59] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [60] S. Eigler *et al.*, “Wet chemical synthesis of graphene,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 26, pp. 3583–3587, 2013, doi: 10.1002/adma.201300155.
- [61] A. M. Dimiev, K. Shukhina, and A. Khannanov, “Mechanism of the graphene oxide formation. The role of water, ‘reversibility’ of the oxidation, and mobility of the C–O bonds,” *Carbon N. Y.*, vol. 166, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.05.005.
- [62] A. M. Dimiev, L. B. Alemany, and J. M. Tour, “Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 576–588, 2013, doi: 10.1021/nn3047378.
- [63] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. d. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda, “Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1585–1592, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00120-3.
- [64] A. G. Bannov, A. Manakhov, A. A. Shibaev, A. V. Ukhina, J. Polčák, and E. A. Maksimovskii, “Synthesis dynamics of graphite oxide,” *Thermochim. Acta*, vol. 663, pp. 165–175, 2018, doi: 10.1016/j.tca.2018.03.017.

- [65] M. Inagaki, N. Iwashita, and E. Kouno, "Potential change with intercalation of sulfuric acid into graphite by chemical oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 1, pp. 49–55, 1990, doi: 10.1016/0008-6223(90)90092-D.
- [66] K. B. Wiberg and R. Stewart, "The Mechanisms of Permanganate Oxidation. I. The Oxidation of Some Aromatic Aldehydes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 7, pp. 1786–1795, 1955, doi: 10.1021/ja01612a020.
- [67] N. Jose, S. Sengupta, and J. K. Basu, "Selective production of benzaldehyde by permanganate oxidation of benzyl alcohol using 18-crown-6 as phase transfer catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 309, no. 1–2, pp. 153–158, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.05.009.
- [68] C. Li, X. Chen, L. Shen, and N. Bao, "Revisiting the Oxidation of Graphite: Reaction Mechanism, Chemical Stability, and Structure Self-Regulation," *ACS Omega*, vol. 5, no. 7, pp. 3397–3404, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03633.
- [69] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, and J. M. Tour, "Pristine Graphite Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 5, pp. 2815–2822, Feb. 2012, doi: 10.1021/ja211531y.
- [70] P. Feicht *et al.*, "Brodie's or Hummers' Method: Oxidation Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 25, no. 38, pp. 8955–8959, 2019, doi: 10.1002/chem.201901499.
- [71] J. A. Ballantine *et al.*, "Organic reactions catalysed by sheet silicates: ether formation by the intermolecular dehydration of alcohols and by addition of alcohols to alkenes," *J. Mol. Catal.*, vol. 26, no. 1, pp. 37–56, 1984, doi: 10.1016/0304-5102(84)85019-1.
- [72] H. Li, S. Xue, Y. Shang, J. Li, and X. Zeng, "Research and Application Progress Based on the Interfacial Properties of Graphene Oxide," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 1–24, 2020, doi: 10.1002/admi.202000881.
- [73] S. E. Ayrat M. Dimiev, *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2016. doi: 10.1002/9781119069447.
- [74] T. Nakajima and Y. Matsuo, "Formation process and structure of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 3, pp. 469–475, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90168-6.
- [75] M. Mermoux, Y. Chabre, and A. Rousseau, "FTIR and ¹³C NMR study of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 29, no. 3, pp. 469–474, 1991, doi: 10.1016/0008-6223(91)90216-6.
- [76] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of graphite oxide revisited," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [77] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl, "Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4467–4472, 2010, doi: 10.1002/adma.201000732.
- [78] T. Szabó *et al.*, "Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized

- graphite oxides,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, 2006, doi: 10.1021/cm060258+.
- [79] A. Clause, R. Plass, H. -P Boehm, and U. Hofmann, “Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxids,” *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, vol. 291, no. 5–6, pp. 205–220, 1957, doi: 10.1002/zaac.19572910502.
- [80] S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, and A. V. Talyzin, “Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 171–180, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.018.
- [81] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, and P. Müller, “Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 1276–1282, 2012, doi: 10.1021/cm203223z.
- [82] W. Cai *et al.*, “Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5897, pp. 1815–1817, Sep. 2008, doi: 10.1126/science.1162369.
- [83] L. B. Casabianca *et al.*, “NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional ¹³C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 16, pp. 5672–5676, 2010, doi: 10.1021/ja9030243.
- [84] B. Guo, Q. lan Xiao, S. hao Wang, and H. Zhang, “2D Layered Materials: Synthesis, Nonlinear Optical Properties, and Device Applications,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 13, no. 12, pp. 1–46, 2019, doi: 10.1002/lpor.201800327.
- [85] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–1024, 2010, doi: 10.1038/nchem.907.
- [86] J. L. Chen and X. P. Yan, “A dehydration and stabilizer-free approach to production of stable water dispersions of graphene nanosheets,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 21, pp. 4328–4332, 2010, doi: 10.1039/c000177e.
- [87] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, “FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.
- [88] T. Szabó, O. Berkesi, and I. Dékány, “DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 15, pp. 3186–3189, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.07.013.
- [89] A. C. Obreja *et al.*, “Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 458–467, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.117.
- [90] H. Li *et al.*, “Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation,” *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6154, pp. 95–98, 2013, doi: 10.1126/science.1236686.

- [91] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, and J. Hamilton, "Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17009–17019, Sep. 2011, doi: 10.1021/jp203741y.
- [92] Y. C. G. Kwan, G. M. Ng, and C. H. A. Huan, "Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum," *Thin Solid Films*, vol. 590, pp. 40–48, 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.07.051.
- [93] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [94] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [95] M. Mermoux, S. Chang, H. A. Girard, and J. C. Arnault, "Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 87, no. June, pp. 248–260, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.06.001.
- [96] A. Jorio and R. Saito, "Raman spectroscopy for carbon nanotube applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 129, no. 2, 2021, doi: 10.1063/5.0030809.
- [97] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and C. Kramberger, "Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2375–2406, 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1446.
- [98] L. G. Cançado *et al.*, "Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, Aug. 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [99] P. Feicht and S. Eigler, "Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 3, pp. 244–252, 2018, doi: 10.1002/cnma.201700357.
- [100] S. Eigler, "Mechanistic insights into the reduction of graphene oxide addressing its surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 37, pp. 19832–19835, 2014, doi: 10.1039/c4cp03168g.
- [101] S. Eigler and A. Hirsch, "Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 30, pp. 7720–7738, 2014, doi: 10.1002/anie.201402780.
- [102] G. Romanos *et al.*, "A facile approach for the development of fine-tuned self-standing graphene oxide membranes and their gas and vapor separation performance," *J. Memb. Sci.*, vol. 493, pp. 734–747, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.07.034.
- [103] M. A. Raj and S. A. John, "Fabrication of electrochemically reduced graphene oxide films on glassy carbon electrode by self-assembly method and their electrocatalytic application," *J. Phys.*

- Chem. C*, vol. 117, no. 8, pp. 4326–4335, 2013, doi: 10.1021/jp400066z.
- [104] S. Muhammad Hafiz *et al.*, “A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 193, no. January, pp. 692–700, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.12.017.
- [105] J. Shen, M. Zhang, G. Liu, K. Guan, and W. Jin, “Size effects of graphene oxide on mixed matrix membranes for CO₂ separation,” *AIChE J.*, vol. 62, no. 8, pp. 2843–2852, Aug. 2016, doi: 10.1002/aic.15260.
- [106] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, “The role of graphene for electrochemical energy storage,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 3, pp. 271–279, 2015, doi: 10.1038/nmat4170.
- [107] S. J. Rowley-Neale, E. P. Randviir, A. S. Abo Dena, and C. E. Banks, “An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms,” *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 218–226, 2018, doi: 10.1016/j.apmt.2017.11.010.
- [108] A. S. Kuzenkova *et al.*, “New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction,” *Carbon N. Y.*, vol. 158, pp. 291–302, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.003.
- [109] N. Boulanger *et al.*, “Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 40, pp. 45122–45135, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c11122.
- [110] R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, and I. Botiz, “Reduced graphene oxide today,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 4, pp. 1198–1224, 2020, doi: 10.1039/c9tc04916a.
- [111] T. S. Sreepasad, S. M. Maliyekkal, K. P. Lisha, and T. Pradeep, “Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: Facile synthesis and application in water purification,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 921–931, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.100.
- [112] H. Liu, H. Wang, and X. Zhang, “Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 249–254, 2015, doi: 10.1002/adma.201404054.
- [113] M. Acik *et al.*, “The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 40, pp. 19761–19781, 2011, doi: 10.1021/jp2052618.
- [114] R. Dong, L. Wang, J. Zhu, L. Liu, and Y. Qian, “A novel SiO₂–GO/acrylic resin nanocomposite: fabrication, characterization and properties,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 8, 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2847-7.
- [115] R. S. Dubey, Y. B. R. D. Rajesh, and M. A. More, “Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles via Sol-gel Method for Industrial Applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 4–5, pp. 3575–3579, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.098.

- [116] I. Ramalla, R. K. Gupta, and K. Bansal, “Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability,” *Int. J. Eng. Technol.*, vol. 4, no. 4, p. 509, 2015, doi: 10.14419/ijet.v4i4.5405.
- [117] S. Eigler, S. Grimm, and A. Hirsch, “Investigation of the thermal stability of the carbon framework of graphene oxide,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 4, pp. 984–989, 2014, doi: 10.1002/chem.201304048.
- [118] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, and V. B. Shenoy, “Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide,” *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 581–587, 2010, doi: 10.1038/nchem.686.
- [119] Y. Zhang *et al.*, “Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction,” *Nano Today*, vol. 5, no. 1, pp. 15–20, 2010, doi: 10.1016/j.nantod.2009.12.009.
- [120] R. Jakhar, J. E. Yap, and R. Joshi, “Microwave reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 170, pp. 277–293, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.034.
- [121] V. Kohlschütter and P. Haenni, “Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 105, no. 1, pp. 121–144, 1919, doi: 10.1002/zaac.19191050109.
- [122] H. J. Shin *et al.*, “Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, 2009, doi: 10.1002/adfm.200900167.
- [123] V. H. Pham, S. H. Hur, E. J. Kim, B. S. Kim, and J. S. Chung, “Highly efficient reduction of graphene oxide using ammonia borane,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 59, pp. 6665–6667, 2013, doi: 10.1039/c3cc43503b.
- [124] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, “Reduced graphene oxide by chemical graphitization,” *Nat. Commun.*, vol. 1, no. 6, 2010, doi: 10.1038/ncomms1067.
- [125] P. Cui, J. Lee, E. Hwang, and H. Lee, “One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 45, pp. 12370–12372, 2011, doi: 10.1039/c1cc15569e.
- [126] Q. Ma *et al.*, “A rapid and easy approach for the reduction of graphene oxide by formamidinesulfinic acid,” *Carbon N. Y.*, vol. 54, pp. 36–41, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.067.
- [127] X. Mei and J. Ouyang, “Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 15, pp. 5389–5397, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.08.019.
- [128] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014, doi: 10.1039/c3cs60303b.

- [129] S. J. An *et al.*, “Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 8, pp. 1259–1263, 2010, doi: 10.1021/jz100080c.
- [130] E. A. Chernova *et al.*, “Proton transport in electrochemically reduced graphene oxide: Enhancing H⁺/H₂O selectivity,” *Carbon N. Y.*, vol. 213, no. July, p. 118288, 2023, doi: 10.1016/j.carbon.2023.118288.
- [131] Y. Wang *et al.*, “Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility,” *Mater. Today*, vol. 21, no. 2, pp. 186–192, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2017.10.008.
- [132] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008, doi: 10.1021/nn700375n.
- [133] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, Jan. 2008, doi: 10.1021/nl072838r.
- [134] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [135] V. H. Pham *et al.*, “One-step synthesis of superior dispersion of chemically converted graphene in organic solvents,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 24, pp. 4375–4377, 2010, doi: 10.1039/c0cc00363h.
- [136] X. Zhou, J. Zheng, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, and S. Guo, “Reducing graphene oxide via hydroxylamine: A simple and efficient route to graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 24, pp. 11957–11961, 2011, doi: 10.1021/jp202575j.
- [137] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, and Y. Ma, “Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: A new approach to creating colloids of graphene monolayers,” *Chem. Commun.*, no. 30, pp. 4527–4529, 2009, doi: 10.1039/b907723e.
- [138] P. Su, H. L. Guo, L. Tian, and S. K. Ning, “An efficient method of producing stable graphene suspensions with less toxicity using dimethyl ketoxime,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 15, pp. 5351–5358, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.07.001.
- [139] D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, and C. W. Bielawski, “Reduction of graphite oxide using alcohols,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3443–3447, 2011, doi: 10.1039/c0jm02704a.
- [140] M. J. Fernández-Merino *et al.*, “Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp100603h.

- [141] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, “Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 47, pp. 19885–19890, Dec. 2010, doi: 10.1021/jp107131v.
- [142] Y. Liu, Y. Li, Y. Yang, Y. Wen, and M. Wang, “Reduction of graphene oxide by thiourea,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 11, pp. 10082–10086, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4985.
- [143] M. M. Macinnes, S. Hlynchuk, S. Acharya, N. Lehnert, and S. Maldonado, “Reduction of Graphene Oxide Thin Films by Cobaltocene and Decamethylcobaltocene,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 2, pp. 2004–2015, 2018, doi: 10.1021/acsami.7b15599.
- [144] O. Kwon, Y. Choi, E. Choi, M. Kim, Y. C. Woo, and D. W. Kim, “Fabrication techniques for graphene oxide-based molecular separation membranes: Towards industrial application,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/nano11030757.
- [145] H. W. Kim *et al.*, “Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes,” *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6154, pp. 91–95, 2013, doi: 10.1126/science.1236098.
- [146] W. S. Hung *et al.*, “Pressure-assisted self-assembly technique for fabricating composite membranes consisting of highly ordered selective laminate layers of amphiphilic graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 670–677, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.048.
- [147] K. Nandy *et al.*, “Stop Motion Animation Reveals Formation Mechanism of Hierarchical Structure in Graphene Oxide Papers,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1002/admi.201500666.
- [148] C. D. Wood, M. J. Palmeri, K. W. Putz, Z. An, S. T. Nguyen, and L. C. Brinson, “Hierarchical structure and properties of graphene oxide papers,” *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, vol. 80, no. 4, 2013, doi: 10.1115/1.4024177.
- [149] J. Y. Chong, B. Wang, C. Mattevi, and K. Li, “Dynamic microstructure of graphene oxide membranes and the permeation flux,” *J. Memb. Sci.*, vol. 549, no. November 2017, pp. 385–392, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2017.12.018.
- [150] B. Liang *et al.*, “High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 9, pp. 5140–5147, 2015, doi: 10.1039/c4ta06573e.
- [151] Q. Yang *et al.*, “Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 1198–1202, 2017, doi: 10.1038/nmat5025.
- [152] K. E. Gurianov *et al.*, “Pervaporation desalination with graphene oxide membranes: The influence of cation type and loading,” *Desalination*, vol. 547, no. November 2022, p. 116238, 2023, doi: 10.1016/j.desal.2022.116238.

- [153] C. H. Tsou *et al.*, “Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration,” *J. Memb. Sci.*, vol. 477, no. x, pp. 93–100, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2014.12.039.
- [154] A. A. Eliseev *et al.*, “Tunable Sieving of Ions Using Graphene Oxide: Swelling Peculiarities in Free-Standing and Confined States,” *Nano Lett.*, vol. 23, no. 21, pp. 9719–9725, 2023, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c02247.
- [155] D. Petukhov, I. Sadilov, R. Vasiliev, L. Kozina, and A. Eliseev, “Labyrinthine transport of hydrocarbons through grafted laminar CdTe nanosheet membranes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 38, pp. 21684–21692, 2019, doi: 10.1039/c9ta07370a.
- [156] C. Chi *et al.*, “Facile Preparation of Graphene Oxide Membranes for Gas Separation,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 2921–2927, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04475.
- [157] K. Guan, J. Shen, G. Liu, J. Zhao, H. Zhou, and W. Jin, “Spray-evaporation assembled graphene oxide membranes for selective hydrogen transport,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 174, pp. 126–135, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.012.
- [158] A. F. M. Ibrahim and Y. S. Lin, “Synthesis of graphene oxide membranes on polyester substrate by spray coating for gas separation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 190, pp. 312–319, 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.06.031.
- [159] S. Wang *et al.*, “Two-dimensional nanochannel membranes for molecular and ionic separations,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 4, pp. 1071–1089, 2020, doi: 10.1039/c9cs00751b.
- [160] M. V. Korobov *et al.*, “Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: Thermodynamic approach,” *Carbon N. Y.*, vol. 102, pp. 297–303, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.070.
- [161] X. Wen, T. Foller, X. Jin, T. Musso, P. Kumar, and R. Joshi, “Understanding water transport through graphene-based nanochannels via experimental control of slip length,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s41467-022-33456-w.
- [162] X. Jin, X. Wen, S. Lim, and R. Joshi, “Size-dependent ion adsorption in graphene oxide membranes,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, pp. 1–8, 2021, doi: 10.3390/nano11071676.
- [163] K. Ching, B. Lian, G. Leslie, X. Chen, and C. Zhao, “Metal-cation-modified graphene oxide membranes for water permeation,” *Carbon N. Y.*, vol. 170, pp. 646–657, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.08.059.
- [164] A. Ghaffar, L. Zhang, X. Zhu, and B. Chen, “Scalable graphene oxide membranes with tunable water channels and stability for ion rejection,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 6, no. 3, pp. 904–915, 2019, doi: 10.1039/c8en01273c.
- [165] M. Oikawa, H. Takeuchi, D. Chikyu, T. Ohba, Z. M. Wang, and S. Koura, “Insight into the role of ionicity in the desalination and separation of a graphene oxide membrane,” *Desalination*, vol.

- 552, no. December 2022, 2023, doi: 10.1016/j.desal.2023.116433.
- [166] A. T. Rebrikova *et al.*, “Swollen Structures of Brodie Graphite Oxide as Solid Solvates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 42, pp. 23410–23418, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06783.
- [167] A. A. Eliseev, A. P. Chumakov, D. I. Petukhov, and A. A. Eliseev, “Temperature controlled swelling of graphene oxide for switchable dehumidification membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 690, no. October 2023, p. 122213, 2024, doi: 10.1016/j.memsci.2023.122213.
- [168] P. Sun *et al.*, “Selective trans-membrane transport of alkali and alkaline earth cations through graphene oxide membranes based on cation- π interactions,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 850–859, 2014, doi: 10.1021/nn4055682.
- [169] D. C. Ghosh and R. Biswas, “Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. Part 1. Theatomic radii,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 87–113, 2002, doi: 10.3390/i3020087.
- [170] A. N. Solodov, J. Shayimova, R. R. Amirov, and A. M. Dimiev, “Binding modes of Fe(III) with graphene oxide in aqueous solutions. Competition with Sr²⁺, Cs⁺, Na⁺ ions and Fe(III) chelators,” *J. Mol. Liq.*, vol. 302, p. 112461, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112461.
- [171] K. Klímová *et al.*, “Graphene Oxide Sorption Capacity toward Elements over the Whole Periodic Table: A Comparative Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 42, pp. 24203–24212, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b08088.
- [172] K.-H. Lee and S.-T. Hwang, “The transport of condensible vapors through a microporous vycor glass membrane,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 2, pp. 544–555, Apr. 1986, doi: 10.1016/0021-9797(86)90407-8.
- [173] Y. Jin *et al.*, “Theoretical and Experimental Insights into the Mechanism for Gas Separation through Nanochannels in 2D Laminar MXene Membranes,” *Processes*, vol. 7, no. 10, p. 751, Oct. 2019, doi: 10.3390/pr7100751.
- [174] A. Iakunkov, N. Boulanger, A. Nordenström, and A. V. Talyzin, “Swelling Pressures of Graphite Oxide and Graphene Oxide Membranes in Water and Ethanol,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 14, 2021, doi: 10.1002/admi.202100552.
- [175] D. I. Petukhov, K. S. Napolskii, M. V. Berekchiyan, A. G. Lebedev, and A. A. Eliseev, “Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 16, pp. 7819–7824, 2013, doi: 10.1021/am401585q.
- [176] H. Han *et al.*, “In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: Nonuniform Impurity Distribution in Anodic Oxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 3441–3448, 2013, doi: 10.1021/am400520d.
- [177] A. F. M. Ibrahim, F. Banihashemi, and Y. S. Lin, “Graphene oxide membranes with narrow

- inter-sheet galleries for enhanced hydrogen separation,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 21, pp. 3077–3080, 2019, doi: 10.1039/c8cc10283j.
- [178] Y. Shin *et al.*, “Graphene oxide membranes with high permeability and selectivity for dehumidification of air,” *Carbon N. Y.*, vol. 106, pp. 164–170, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.05.023.
- [179] A. M. Abou-Elanwar *et al.*, “Water vapor dehumidification using thin-film nanocomposite membranes by the in situ formation of ultrasmall size iron-chelated nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 542, no. August 2020, p. 148562, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148562.
- [180] Y. Wei, Y. Zhang, X. Gao, Y. Yuan, B. Su, and C. Gao, “Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes,” *Carbon N. Y.*, vol. 108, pp. 568–575, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.07.056.
- [181] D. I. Petukhov *et al.*, “Thin graphene oxide membranes for gas dehumidification,” *J. Memb. Sci.*, vol. 577, no. December 2018, pp. 184–194, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.01.041.
- [182] X. Tang, Y. Qu, S. L. Deng, Y. Z. Tan, Q. Zhang, and Q. Liu, “Fullerene-regulated graphene oxide nanosheet membranes with well-defined laminar nanochannels for precise molecule sieving,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 45, pp. 22590–22598, 2018, doi: 10.1039/c8ta08261h.
- [183] A. V. Talyzin, “Random interstratification in hydrated graphene oxide membranes and implications for seawater desalination,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 2, pp. 131–133, 2022, doi: 10.1038/s41565-021-01066-0.
- [184] J. Abraham *et al.*, “Reply to: Random interstratification in hydrated graphene oxide membranes and implications for seawater desalination,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 2, pp. 134–135, 2022, doi: 10.1038/s41565-021-01067-z.
- [185] P. Borthakur *et al.*, “Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study of Specific Ion Effect on the Graphene Oxide Surface and Investigation of the Influence on Reactive Extraction of Model Dye Molecule at Water-Organic Interface,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 26, pp. 14088–14100, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b02787.
- [186] V. Brusko, A. Khannanov, A. Rakhmatullin, and A. M. Dimiev, “Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 229, p. 119507, 2024, doi: 10.1016/j.carbon.2024.119507.
- [187] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 21, pp. 7484–7539, 2015, doi: 10.1039/c5cs00303b.
- [188] D. R. Stull, “Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 517–550, 1947, doi: 10.1021/ie50448a022.
- [189] P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher, and J. C. Grossman, “Scalable

- enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation,” *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 151–158, 2014, doi: 10.1038/nchem.1820.
- [190] L. Zhang, Z. Liu, C. Yang, V. García Sakai, M. Tyagi, and L. Hong, “Conduction Mechanism in Graphene Oxide Membranes with Varied Water Content: From Proton Hopping Dominant to Ion Diffusion Dominant,” *ACS Nano*, vol. 16, no. 9, pp. 13771–13782, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsnano.2c00686.