

## Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем

О. К. Алексеева, Д. М. Амирханов

*ОЛЬГА КОНСТАНТИНОВНА АЛЕКСЕЕВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» Института водородной энергетики и плазменных технологий. Область научных интересов: физико-химические свойства наноматериалов, в том числе углеродных, модифицирование поверхности, тонкие пленки, создание функциональных материалов, адсорбция и катализ, водородная энергетика.*

*ДМИТРИЙ МИХАЙЛОВИЧ АМИРХАНОВ — кандидат химических наук, заместитель начальника лаборатории ФГУ РНЦ «Курчатовский институт» Института водородной энергетики и плазменных технологий. Область научных интересов: исследование и модификация свойств полимерных и неорганических мембран методами газозащитного фторирования и карбонизации полимерных прекурсоров, мембранные технологии в области разделения газов и паров, водородная энергетика.*

123182 Москва, пл. Курчатова, д. 1, тел. (095)196-70-35, (095)196-73-90, E-mail alex@hepti.kiae.ru

В последние десятилетия ведутся активные исследования, направленные на разработку неорганических газоразделительных мембран, которые в отличие от полимерных мембран обладают достаточно высокой хемостойкостью и могут использоваться в различных процессах при повышенных температурах.

Неорганические газоразделительные мембраны можно разделить на плотные и пористые. К плотным относятся металлические мембраны, типичный пример — мембраны на основе сплавов палладия, и твердые электролиты, например, стабилизированный оксид циркония. Эти мембраны проницаемы только для водорода и кислорода. Пористые мембраны, как правило, керамические, их изготавливают на основе оксидов алюминия, циркония, титана. При создании асимметричных пористых мембран используют носитель (подложку) с грубой пористой структурой, обычно на основе керамики, и дополнительные слои, имеющие поры меньшего размера. В зависимости от структуры и размера пор мембраны реализуются различными транспортными механизмами, которые условно по степени увеличения селективности процесса разделения компонентов можно расположить в ряд: вязкостный поток—поток по Кнудсену—поверхностная диффузия—многослойная диффузия—капиллярная конденсация—молекулярные сита.

Чем тоньше пористая структура поверхностного слоя пористой мембраны, тем более высокая селективность разделения компонентов достигается на мембране. Поэтому исследователи прикладывают огромные усилия для решения задачи уменьшения размеров пор селективного слоя без слишком сильного ухудшения проницаемости мембраны. Кроме того, селективный поверхностный слой не должен снижать и другие, практически важные свойства мембран. Полученные структуры должны быть хемо- и термоустойчивыми, практически бездефектными и к тому же достаточно прочными, чтобы дефекты не возникали в процессе работы мембраны. Для создания таких селективных слоев, улучшающих разделительные свой-

ства мембраны, традиционно применяются различные методы нанесения пленок, золь-гель-методика и др.

В данной статье рассмотрены достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем, получаемым методом карбонизации полимерных прекурсоров.

### Нанопористые углеродные структуры в качестве материала для создания газоразделительных мембран

В последние годы для создания селективных газоразделительных мембран все больше привлекают методы карбонизации полимерных прекурсоров и модификации пористых структур нанопористыми углеродными материалами. Карбонизация может быть проведена как методом пиролиза в газовой фазе, так и путем термохимических реакций, протекающих в твердой фазе (рис. 1). При карбонизации в газовой фазе могут быть получены разнообразные углеродные структуры — от пиролитического углерода до углеродных и графитизированных нановолокон, нанотрубок (с использованием катализатора). При термическом разложении полимерного прекурсора в твердой фазе образуются такие нанопористые углеродные структуры, как активированные угли, углеродные молекулярные сита, а также нанокристаллические структуры — углеродные волокна, стеклоуглерод и др. Формирование той или иной углеродной структуры зависит от условий карбонизации, в частности, от скорости процесса, концентрации прекурсора, наличия и природы катализатора. Например,  $\text{SiO}_2$  проявляет каталитическую активность при карбонизации гидратцеллюлозных волокон (волокна перед термообработкой пропитываются растворами силикатов) [1]. На образование пор влияет такой фактор — насколько быстро выделяются летучие продукты. Для формирования пор определенных размеров необходимо подбирать полимер или использовать смесь полимеров.

В последние годы исследователи подошли к пониманию того, что свойства новых нанопористых угле-

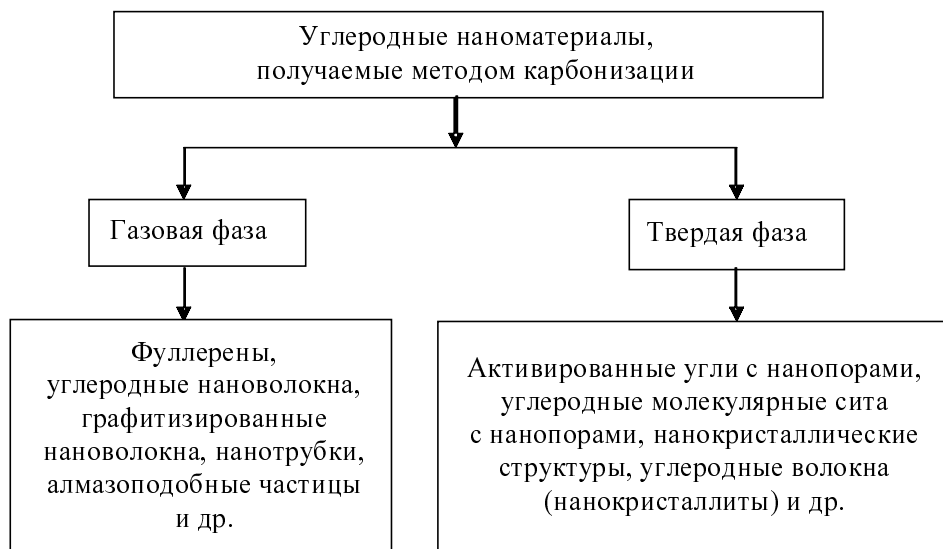


Рис. 1. Углеродные наноструктуры, получаемые при карбонизации полимерных прекурсоров

родных материалов определяются не только их пористостью, но и ориентацией и размерами получаемых кристаллитов. Даже при использовании в качестве углеродных прекурсоров «неграфитизируемых» полимеров, например полиимидной пленки, в результате твердофазной карбонизации образуется графитовая пленка с высокой степенью ориентации [2]. Было обнаружено, что степень молекулярной ориентации является важным фактором, контролирующим структуру получаемой углеродной пленки. Было также показано, что формирование пористой наноструктуры можно контролировать путем целенаправленного введения в углеродные прекурсоры азота или бора, причем создаваемые в структуре углерода «нанопространства» различны для азота и бора [3]. Положительное влияние атомов азота, содержащихся в полимерах, на карбонизацию отмечается в обзоре [4] (без объяснения этого факта).

По сравнению с газовым пиролизом образование графитовых структур путем термохимических реакций в твердой фазе требует более высоких температур отжига, при этом продолжительность графитизации зависит от температурного режима: чем ниже температура, тем дольше происходит образование графитовых структур. Например, образование графитовых структур в случае отжига золы при 1000 °С длится по меньшей мере 10 часов, а при 2000 °С процесс может быть сокращен до 10 мин. Температуру образования упорядоченных структур при термообработке полимерных прекурсоров можно снизить до 800–900 °С, если проводить графитизацию в присутствии металлических катализаторов, например Fe, Co, Ni [5].

Для расширения области применения углеродных мембран им могут быть приданы каталитические свойства, например путем пропитки мембран или частиц-прекурсоров или нанесения (осаждения) катализатора. Такие модифицированные мембраны могут быть использованы для создания каталитических мембранных реакторов [6, 7].

Создание новых композиционных нанопористых углеродных мембран является не только технологиче-

ской задачей, но и требует решения научных проблем (определение зависимости физико-механических и разделительных свойств от структуры и морфологии пористых поверхностных слоев мембран). Как отмечают авторы обзора [4], в работах, посвященных карбонизации полимеров, оценка качества получаемого изделия проводится в основном по физико-химическим и материаловедческим параметрам, характеризующим его утилитарную ценность (термостойкость, прочность, экономичность и др.). Это можно отнести и к синтезу новых мембран методом карбонизации полимеров. В большинстве работ карбонизация рассматривается как технологический прием, и лишь немногие исследователи пытаются не только определить размер пор и соответственно проницаемость и селективность, но и охарактеризовать, хотя бы в общем виде, полученную структуру и разобраться с транспортным механизмом.

#### Мембраны с молекулярно-ситовыми свойствами

Неорганические мембраны с улучшенными транспортными свойствами, а также с хорошей термостойкостью и хемостойкостью могут быть получены путем карбонизации полимерных мембран. Кореш (Koresch) и Софер (Soffer) в 1983 г. после нескольких лет изучения углеродных молекулярных сит как адсорбентов применили процесс пиролитической карбонизации к органическому полимеру и впервые получили углеродные молекулярно-ситовые мембраны (Molecular sieve carbon membrane) на основе полых углеродных волокон [8]. Неожиданным результатом оказалось превышение проницаемости углеродных мембран на 1–2 порядка по сравнению с полимерными.

Авторы отметили следующие преимущества углеродных молекулярно-ситовых мембран по сравнению с полимерными [9].

Комбинация свойств селективность—проницаемость намного лучше. Один и тот же исходный материал может использоваться для создания мембран с разными комбинациями селективность—проницае-

мость для разделения различных газовых смесей. Размеры пор поверхностного слоя можно регулировать путем термохимической обработки.

Углеродная мембрана термически более стабильна, чем полимерная, и может работать при высоких температурах. Кроме того, она намного более стабильна при высоких температурах в присутствии органических паров, органических растворителей, а также в кислотной или щелочной (неокислительной) среде. Механическая прочность углеродной мембраны также выше, чем полимерной, она выдерживает больший перепад давлений при той же толщине мембраны.

Со времени получения первых молекулярно-ситовых углеродных мембран количество публикаций по проблеме создания углеродных мембран с порами 0,5–1 нм путем карбонизации различных полимерных прекурсоров постоянно увеличивается. Как правило, прекурсор представляет собой плотную пленку, нанесенную (осаждением или пропиткой) на пористую углеродную или керамическую подложку. При соответствующей термообработке в инертной атмосфере полимерная пленка превращается в пористое углеродное покрытие. Обычно это аморфная структура, содержащая разупорядоченные блоки графитоподобных слоев. Промежутки между блоками очень узкие, близкие к размерам молекул газа, они и обеспечивают микропористость. В качестве прекурсоров наиболее широко изучены фенольные смолы, смолы полифурфуролового спирта, полиимиды, поливинилиденхлорид, конденсированные многоядерные ароматические соединения и др.

Получению углеродных молекулярно-ситовых мембран на основе фенольных смол, представляющих интерес для разделения таких смесей, как  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$ , посвящен цикл работ Сентено (Senteno) и Фуэртеса (Fuertes). С практической точки зрения использование фенольных смол предпочтительнее, чем дорогих или редких (в смысле доступности в промышленном масштабе) полимеров. Авторы разработали простой метод получения углеродных мембран. В качестве носителя используется керамическая пористая трубка, на ее внутреннюю поверхность наносится методом осаждения тонкая пленка из раствора фенольной смолы (64% масс.) в метаноле [10]. Карбонизация пленки проводится в вакууме при 700 °С. Изучено влияние предварительного и финишного оксидирования мембраны на воздухе при 150–300 °С. Селективность разделения смеси  $O_2/N_2$  (отношение скоростей переноса через мембрану чистых кислорода и азота при одинаковом перепаде давлений) составила 5,5–12,2 при 27 °С.

Для выделения углекислого газа из смесей  $CO_2/N_2$  и  $CO_2/CH_4$  более предпочтительны молекулярно-ситовые мембраны, изготовленные с использованием фенольной смеси на подложке из макропористого углерода. Процесс карбонизации смолы проводили также в вакууме при 700 °С. Селективность разделения таких мембран составляет: смеси  $CO_2/N_2$  ~45, а смеси  $CO_2/CH_4$  ~160. Проницаемость их по гелию (при 150 °С) в 30 раз выше, чем для отвержденной фенольной смолы [11]. Такая проницаемость обеспечивается порами размером ~0,4 нм при толщине мембраны ~2 мкм. Показано, что незначительное измене-

ние размеров пор (например, от ~0,4 до 0,5 нм) может привести к заметному увеличению проницаемости, т.е. можно приготовить углеродные молекулярно-ситовые мембраны с высокой проницаемостью без ухудшения их селективности.

Исследована возможность создания приемлемых по цене мембран таких типов на основе доступных, промышленно выпускаемых в России феноло-формальдегидных смол типа ЛБС, РСФ, БЖ и керамических подложек [12]. В качестве подложки можно использовать серийные микрофилтрационные трубчатые мембраны из  $\alpha-Al_2O_3$  (внешний диаметр 8 мм, внутренний 5 мм, средний размер пор 200 нм). Температурная зависимость селективных свойств полученных мембран (коэффициент разделения смеси  $He/N_2$ ) приведена на рис. 2. Показано, что карбонизация прекурсоров феноло-формальдегидных смол (нагрев при постоянной продувке азотом до 850 °С со скоростью 1,6 °С/мин) позволяет по крайней мере в три раза улучшить селективные свойства керамической подложки. Однако для достижения практически важных значений селективности необходима дополнительная модификация подложки с целью устранения дефектности структуры образцов, обычно имеющей место при опытно-промышленном производстве. Эффективность активации мембран в токе углекислого газа в условиях, аналогичных карбонизации, в значительной степени определяется толщиной карбонизованного слоя прекурсора.

Технология «температура—давление» [13] для нанесения раствора полимерной смолы на пористую углеродную микрофилтрационную трубку при давлении 30–45 МПа и температуре 120–150 °С в сочетании с пиролизом в среде азота при 800–900 °С и активацией с двух сторон смесями азота с разным содержанием кислорода (0,5–2 об.%) позволяет получать асимметричные мембраны с удовлетворительными газоразделительными свойствами: коэффициент проницаемости по водороду  $5,1 \cdot 10^{-7}$  нсм<sup>3</sup>·см/(см<sup>2</sup>·с·см Hg), коэффициент селективности по водороду ( $H_2/N_2$ ) 24 и кислороду ( $O_2/N_2$ ) 11.

Активно изучалась карбонизация полиимидов. В работе [14] проводили карбонизацию мембраны на

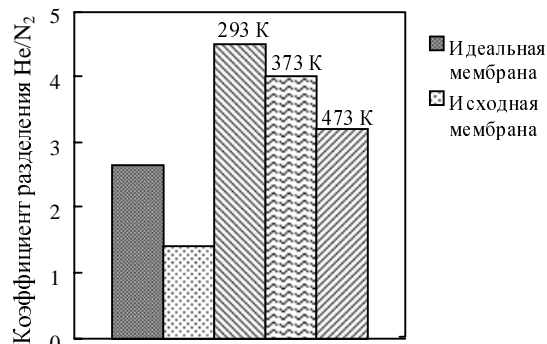


Рис. 2. Температурная зависимость газоселективных свойств трубчатой мембраны из  $\alpha-Al_2O_3$  с карбонизованным слоем феноло-формальдегидной смолы РСФ-3010.

Для сравнения показана селективность идеальной мембраны, работающей по кнудсеновскому механизму, и керамической (исходной) мембраны

основе полиимида типа BPDA-ODA/DAT\* на пористой трубке из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (внешний диаметр 2,4 мм, внутренний 1,8 мм, средний размер пор 140 нм) при 500–900 °С в различных средах. В случае карбонизации при температуре выше 600 °С проницаемость получаемых мембран для He, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> существенно возрастает, что объясняется увеличением объема микропор поверхностного слоя мембраны. В качестве прекурсора был использован сополимер имида, содержащий метильные группы. Ожидалось, что метильные группы при последующей обработке мембраны в окислительной среде будут разлагаться, что приведет к расширению микропор и увеличит проницаемость по CO<sub>2</sub>. Авторы сделали вывод, что процедура обработки (окисление и карбонизация после имидизации) является более важной, чем варьирование доли диаминов в составе сополимера имида. Мембраны BPDA-ODA/DAT, прошедшие обработку на воздухе при температурах до 500 °С в течение 1 ч с последующей карбонизацией в среде азота при температурах до 700 °С, показали проницаемость по CO<sub>2</sub> 245 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм), селективность разделения смеси CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ~60 при 35 °С.

На той же подложке ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в работе [15] был реализован вариант полиимидной мембраны типа BPDA-ODA, имидизованной в азоте при 300 °С в течение 1 ч, с последующей карбонизацией в обескислороженном азоте при 600–900 °С со скоростью 5 °С/мин без изотермического периода. Максимальная проницаемость мембраны, полученной при оптимальной температуре карбонизации (700 °С) составила по H<sub>2</sub> 817 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм), селективность разделения смеси H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> немного меньше 100 при 65 °С. Такое поведение обуславливают параметры структуры карбонизованной мембраны (расстояние между слоями  $d_c$  и толщина кристаллитов  $L_c$ ) в зависимости от температуры карбонизации:

	$d_c$ (002), нм	$L_c$ (002), нм
700 °С	0,394	2,76
900 °С	0,392	2,83

Чтобы можно было использовать мембраны для селективного выделения CO<sub>2</sub>, предложено проводить окисление карбонизованных мембран. В результате окислительной обработки селективность разделения смеси CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> возрастает до ~50 (35 °С). Показано, что окисление углеродных молекулярно-ситовых мембран на воздухе при 100 °С в течение 30 дней (температура карбонизации 700 °С) приводит к образованию поверхностных кислородсодержащих групп, которые уменьшают размер пор, повышают селективность мембраны и снижают ее проницаемость. При окислении в течение 3 ч при 300 °С повышается относительное содержание кислорода (отношение O/C) и снижается относительное содержание водорода (отношение H/C). Проницаемость мембраны увеличивается без ухудшения селективности разделения. По-видимому, окисление поверхностного слоя при таких условиях увеличивает объем

микропор, не влияя на распределение пор по размерам.

Проведен цикл исследований [16] для разработки на базе полиимидной пленки типа Kapton углеродных газоразделительных мембран плоского и капиллярного типов с высокой термической и химической стабильностью. Плоские мембраны получали пиролизом полиимидной пленки при 950 °С в атмосфере кислорода (скорость нагревания 80, 270, 800 °С/ч). Проницаемость мембран изменяется симбатно с уменьшением скорости нагревания, тогда как селективность разделения газовых смесей увеличивается. Если за единицу проницаемости принять проницаемость азота, то относительная проницаемость других газов через мембрану, обработанную при скорости нагрева 80 °С/ч, составит 4700 (H<sub>2</sub>), 2800 (He), 208 (Ne), 122 (CO<sub>2</sub>), 36 (O<sub>2</sub>).

Капиллярные мембраны из карбонизованного полиимида были получены на подложке из политетрафторэтилена (внешний диаметр 2,8 мм при толщине стенки 0,5 мм) с уникальными селективными свойствами по отношению к газовой смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [17]. Процесс карбонизации проводили ступенчато при нагревании со скоростью 5 °С/мин в следующем режиме: 10 мин при 25–150 °С, 30 мин при 150 °С, 160 мин при 150–850 °С, 120 мин при 850 °С. После охлаждения капилляров их «залечивали» 2%-ным раствором полидиметилсилоксана в гептане. Такая мембрана, работоспособная до температуры 250 °С, обеспечивает селективное разделение смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (коэффициент разделения ~39 при 30 °С), однако проницаемость водорода неудовлетворительно низкая, 2,6 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм) (0 °С). Показано, что при низкой скорости нагрева кристалличность углеродного покрытия повышается, а основная потеря массы (более 40%) приходится на интервал 500–800 °С.

Для практического использования может быть рекомендована разработанная на основе полиимидных полых волокон [18] углеродная молекулярно-ситовая мембрана с селективностью разделения смеси 50% H<sub>2</sub> и 50% CH<sub>4</sub>, равной 100 и 630 (80 °С) при температуре карбонизации 700 и 850 °С, соответственно. Мембрана изготавливается методом непрерывной карбонизации в токе азота (скорость продувки 2 л/мин) в течение 3,6 мин (время прохождения волокон через трубчатую печь). Для получения асимметричной структуры полые полиимидные волокна предварительно подвергают термостабилизации на воздухе при 400 °С в течение 30 мин.

Для создания серии углеродных молекулярно-ситовых мембран на основе ряда полиимидов в [19] использовали макропористую угольную подложку, сформованную агломерацией частиц чистого графита с частицами фенольной резины с последующей карбонизацией нагреванием в вакууме при 500–1000 °С. Получали мембрану в форме диска диаметром 35 мм, толщиной 2,5 мм, пористость 30% и диаметр пор 1 мкм. Мембрана на основе полиимида BPDA-pPDA\*\* показала селективность разделения смесей O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ~14 и He/N<sub>2</sub> ~136 при проницаемости He и O<sub>2</sub> соответственно 22,2 и 2,28 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм) [19]. Углеродные молекулярно-ситовые мембраны на основе полиимида Kapton обладают

\* BPDA — диангидрид 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты, ODA — 4,4'-оксидианилин, DAT — 2,4-диаминотолуол.

\*\* pPDA — *n*-фенилендиамин.

более высокой проницаемостью (коэффициенты проницаемости  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  соответственно  $\sim 92 \cdot 10^{-10}$  и  $\sim 45 \cdot 10^{-10}$  нсм<sup>3</sup>·см/(см<sup>2</sup>·с·см Нг) по сравнению с мембранами на основе полиимида Matrimid® 5218 (коэффициенты проницаемости  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  соответственно  $\sim 12 \cdot 10^{-10}$  и  $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  нсм<sup>3</sup>·см/(см<sup>2</sup>·с·см Нг), но уступают в селективности разделения (для  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  соответственно  $\sim 16$  и  $\sim 33$ , для  $\text{O}_2/\text{N}_2$   $\sim 4$  и  $\sim 6$ ) [20].

В работе [21] получили новый класс углеродных молекулярно-ситовых мембран карбонизацией мезопористых трубок из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с полиэфиримидными покрытиями. Эти мембраны очень эффективны для разделения бинарных смесей  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  и тройных смесей  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4$ : селективность разделения пары  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  составила 145 в бинарной и 155 в тройной смеси при проницаемости  $\text{CO}_2$  1322 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм); селективность разделения пары  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  в случае двойной и тройной смеси, соответственно, 68 и 50 при проницаемости  $\text{H}_2$  1146 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм). Как показали исследования, карбонизованный слой лежит по существу внутри мезопористого слоя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [22].

Трубчатые углеродные молекулярно-ситовые мембраны на подложке из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с наружным селективным слоем были изготовлены путем карбонизации конденсированных многоядерных ароматических соединений в качестве прекурсоров при температурах 400—1000 °С [23]. Наибольшая проницаемость исследованных газов ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{SF}_6$ ) достигнута для мембран, полученных при температуре карбонизации 600 °С, при которой формировалась главным образом мезопористая структура. При этом мезопоры получаются не сквозными, а служат в качестве каналов, связывающих микропоры, что увеличивает проницаемость мембраны. Селективная проницаемость таких мембран практически такая же, как и углеродных полиимидных мембран, за исключением проницаемости в отношении  $\text{He}$  и  $\text{H}_2$ . Существенно, что температура карбонизации конденсированных многоядерных ароматических соединений на 50—100 °С ниже, чем для полиимидов типа BPDA-ODA.

#### Мембраны с селективным поверхностным потоком

Особое место занимают разработанные фирмой «Air Products and Chemicals» мембраны с селективным поверхностным потоком (Surface-Selective-Flow membranes) [24]. Эти мембраны получают пиролизом при 600—1000 °С в инертной атмосфере многослойного покрытия из поливинилиденхлорида, нанесенного на поверхность промышленной трубки из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . На предварительной стадии авторы этих мембран уделили большое внимание совершенствованию технологии получения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -трубок (условия отжига, размер исходных частиц, выбор связующего). В результате были получены трубки без крупных дефектов. Эта технология внедрена в промышленность и используется для изготовления мембран, предназначенных для получения обогащенных потоков водорода из смесей водорода с углеводородами. Разделение происходит за счет селективной адсорбции углеводородов на стенки пор мембраны со стороны высокого давления (водород не сорбируется и концентрируется в исходном

потоке высокого давления) и последующей их селективной поверхностной диффузии через мембрану на сторону меньшего давления. Кроме того, из-за адсорбции молекул на стенках пор (в устье пор) размер порового пространства уменьшается, что снижает возможность транспорта остальных молекул. Селективность процесса выше по отношению к более тяжелым молекулам и молекулам с большей полярностью и поляризуемостью. Преимущества таких мембран: не требуется, чтобы поры основы были очень малых размеров. Мембраны могут быть толстыми (1—10 мкм), так как коэффициент поверхностной диффузии в 100—1000 раз больше, чем объемной.

При повышении температуры разделительные свойства таких мембран ухудшаются из-за уменьшения связи между сорбируемой молекулой и стенкой поры. Для улучшения эксплуатационных характеристик мембран предложен метод обработки их поверхности путем окисления во влажном воздухе или углекислым газом [25].

Получены нанопористые углеродные мембраны для разделения воздуха путем разбрызгивания раствора полифурфуролового спирта в ацетоне и осаждения «тумана» на диски из пористой нержавеющей стали [26, 27]. Такие мембраны, как и мембраны с селективным поверхностным потоком, могут иметь довольно большой размер пор и они обладают высокой селективностью (селективность разделения смеси  $\text{O}_2/\text{N}_2$   $\sim 4$  при проницаемости кислорода  $\sim 8$  л/(ч·м<sup>2</sup>·атм)). Область их применения может быть гораздо шире (не только разделение воздуха), поскольку механизм разделения не ограничивается поверхностной диффузией.

Сообщается [28] о создании центральным НИИ фирмы «Дюпон» также с использованием полифурфуролового спирта еще более селективной нанопористой углеродной трубчатой мембраны, превосходящей по селективности используемые для разделения воздуха полимерные мембраны (для  $\text{O}_2/\text{N}_2$   $\sim 30$ ). Однако для реализации промышленного применения необходимо повысить производительность таких углеродных мембран примерно на порядок. Мембрану изготавливают путем ультразвукового диспергирования полифурфуролового спирта до мельчайших капель, которые осаждают в виде тонких пленок на пористые трубки из нержавеющей стали. Трубки с покрытием подвергают пиролизу при 450 °С. Получается селективный слой толщиной 15—20 мкм с узким распределением пор по размеру около 0,5 нм со структурой, подобной структуре цеолита. В рамках данной технологии изготовления мембраны требуется тщательный контроль толщины прекурсора, чтобы избежать образования трещин в процессе карбонизации.

#### Двухстадийная технология создания углеродных мембран

Пористая структура карбонизованных полиимидных мембран на носителе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  может быть улучшена дополнительным модифицированием путем пиролиза углеводородов, в результате чего в порах образуются углеродистые отложения. Так, мембрана, полученная при карбонизации полиимидной пленки [29], имеет проницаемость по  $\text{O}_2$  24,5 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм) (селективность разделения  $\text{O}_2/\text{N}_2$   $\sim 10$ ), и по  $\text{CO}_2$  163 л/(ч·м<sup>2</sup>·атм) (селективность разделения  $\text{CO}_2/\text{N}_2$

Таблица 1

## Газоразделительные свойства углеродных мембран, полученных карбонизацией полимерных прекурсоров на различных типах подложек

Прекурсор	T, К	Проницаемость, л/(ч·м <sup>2</sup> ·атм)	Селективность разделения	Ссылка
Подложка — трубчатая из оксида алюминия				
Полиимид	308	245 (CO <sub>2</sub> )	60 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	[14]
Полиимид	308	163 (CO <sub>2</sub> ) 24,5 (O <sub>2</sub> )	47 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) 10 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[29]
Полиимид	338	817 (H <sub>2</sub> )	100 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[15]
Полиимид	303	815 (CO <sub>2</sub> )	100 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	[46]
Полиэфиримид	—	1322 (CO <sub>2</sub> ) 1146 (H <sub>2</sub> )	145—155 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) 50—68 (H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	[21]
Подложка — трубчатая угольная				
Феноло-формальдегидная смола	—	5,1·10 <sup>-7</sup> (H <sub>2</sub> )*	24 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) 11 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[13]
Подложка — трубчатая из политетрафторэтилена				
Полиимид	273 303	2,6 (H <sub>2</sub> ) 145 (H <sub>2</sub> )	39—51 (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	[17]
Подложка — плоская угольная				
Фенольная смола	298 423	— 20 (CO <sub>2</sub> ) 65 (He)	10 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) 160 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) 4,5 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[11]
Полиимиды	—	1,2—9,2·10 <sup>-9</sup> (CO <sub>2</sub> )* 0,5—4,5·10 <sup>-9</sup> (O <sub>2</sub> )*	16—33 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) 4—6 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	[20]
Полиимид	298	2,3 (O <sub>2</sub> ) 22 (He)	14 (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ) 136 (He/N <sub>2</sub> )	[19]

\* Коэффициент проницаемости в нсм<sup>3</sup>·см/(см<sup>2</sup>·с·см Hg).

~47). В результате модифицирования пор углеродистыми отложениями, образующимися при пиролизе пропилена при 650 °С, селективность возросла до 14 и 73, соответственно. Однако в работе [26] модификация нанопористой углеродной мембраны с помощью потока пропилена (20%) в гелии при 600 °С в течение 2 ч не привела к улучшению селективности выделения кислорода из смеси с азотом, а наоборот, ухудшились и селективность, и проницаемость мембраны. По-видимому, это объясняется тем, что были заблокированы поры, отвечающие за сепарацию смеси O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

В табл. 1 в обобщенной форме представлены разделительные свойства углеродных мембран, полученных методом карбонизации полимерных прекурсоров на различных типах подложек. Достиженные результаты позволяют заключить, что в настоящее время можно реализовать процесс получения газоразделительных углеродных мембран для разделения смесей практически важных неорганических газов.

#### Перспективы применения углеродных нанотрубок и других углеродных наноструктур для создания мембран

Материалом для создания высокоселективных газоразделительных мембран могут быть новые углеродные наноструктуры — нанотрубки, имеющие внутреннюю полость. На основании компьютерного моделирования транспорта молекул CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> внутри бездефектных углеродных однослойных нанотрубок [30] было предсказано, что скорость перемещения молекул легких газов внутри таких трубок должна быть на по-

рядки величин выше, чем в случае цеолитов или других микропористых материалов. На основе однослойных углеродных трубок создана «buckpaper membrane» («мембрана из бумаги») и изучена ее газопроницаемость. В рамках обычных механизмов транспорта газа невозможно объяснить сильную зависимость проницаемости такой мембраны от давления [31].

Уникальными газoadсорбционными свойствами обладает другая разновидность нитевидных углеродных структур — так называемые однослойные нанорожки. Они были получены путем лазерного испарения графита при комнатной температуре [32]. Углеродные нанорожки имеют очень длинные конические окончания (угол ~19°), диаметр 2—4 нм и длину ~50 нм. Они собраны в некую сферическую конфигурацию, в центре которой эти наноструктуры срastаются. Однослойные нанорожки изначально закрыты и имеют удельную поверхность ~300 м<sup>2</sup>/г. Обработка их в кислороде (760 мм рт.ст.) при 420 °С приводит к увеличению удельной поверхности до ~1000 м<sup>2</sup>/г вследствие раскрытия отверстий контролируемого размера. Поскольку стенка нанорожков представляет собой одну графеновую плоскость, а расстояния между соседними стенками в сростках нанорожков ~0,34 нм, то газoadсорбционные свойства таких структур должны быть уникальными. Углеродные нанорожки проявляют молекулярно-ситовый эффект в отношении различных газов, который обусловлен именно тем, что каждый из нанорожков сформирован из одной плоскости. Если бы они имели толстые стенки из

графита или аморфного углерода, нельзя было бы контролировать диаметр окна полости путем обработки в кислороде.

Внедрение многослойных углеродных нанотрубок в полимерную пленку привело к созданию мембраны с упорядоченной нанопористой структурой [33]. Равномерное диспергирование фуллеренов в полимерной мембране позволяет улучшить селективность разделения, например, газовой смеси *n*-бутан/бутен-1 [34].

Использование подложек мембран с определенной структурой открывает новые возможности для создания углеродных наноструктур в качестве поверхностного селективного слоя. Так, углеродные однослойные нанотрубки были сформированы в открытых каналах монокристаллов цеолита AFI ( $AlPO_4-5$ ) путем пиролиза молекул трипропиламина, которые внедряли в каналы основы на стадии роста монокристалла. Диаметр получаемых таким путем нанотрубок составляет 0,4 нм [35]. Основой могут служить также промышленные пористые мембраны из оксида алюминия, синтетические опалы и др. Для внедрения прекурсоров в поры используется метод осаждения из газовой фазы, инфильтрация и др. [36, 37].

В работе [38] сотовые керамические носители из кордиерита ( $Mg_2 \cdot Al_3[AlSi_5O_{18}]$ ) покрывали терморезистивной фенольной смолой. В результате карбонизации образовывались углеродные пленки с периодической структурой в отличие от пленок, получаемых из тех же прекурсоров в аналогичных условиях, но не на керамической основе. Хорошо известно, что такие прекурсоры (фенольные смолы) образуют углеродные материалы, неграфитизируемые даже при температурах выше 2000 °С, а в данном случае однородная регулярная структура была сформирована при достаточно низкой температуре (900 °С), при которой даже графитизируемые углеродные материалы не образуют регулярных периодических структур. Межплоскостное расстояние в полученной структуре равно 0,75 нм, как в кордиерите, а не 0,33—0,35 нм, как в обычных графитизированных структурах. Возможно, что при карбонизации углеродные плоские слои формируются эпитаксиально на кордиеритовой структуре, что и приводит к формированию такой необычной углеродной наноструктуры.

Упорядоченная углеродная структура получена также при карбонизации в атмосфере азота при 750 °С полимерных покрытий, нанесенных на мезопористые керамические трубки из  $\alpha-Al_2O_3$  (рис. 3). При карбонизации тех же прекурсоров без носителя эффект не наблюдается (см. рентгенограммы в середине рис. 3) [39].

Примеры различных наноструктурных и наноразмерных углеродных материалов, образуемых при пиролизе полимерных прекурсоров, приведены в табл. 2.

### Заключение

Обобщая представленные сведения, сформулируем основные результаты и достижения в области создания новых эффективных неорганических газоразделительных мембран.

Метод карбонизации полимеров на пористых, преимущественно керамических подложках позволяет создавать углеродные газоразделительные мембраны, обладающие лучшей комбинацией свойств селектив-

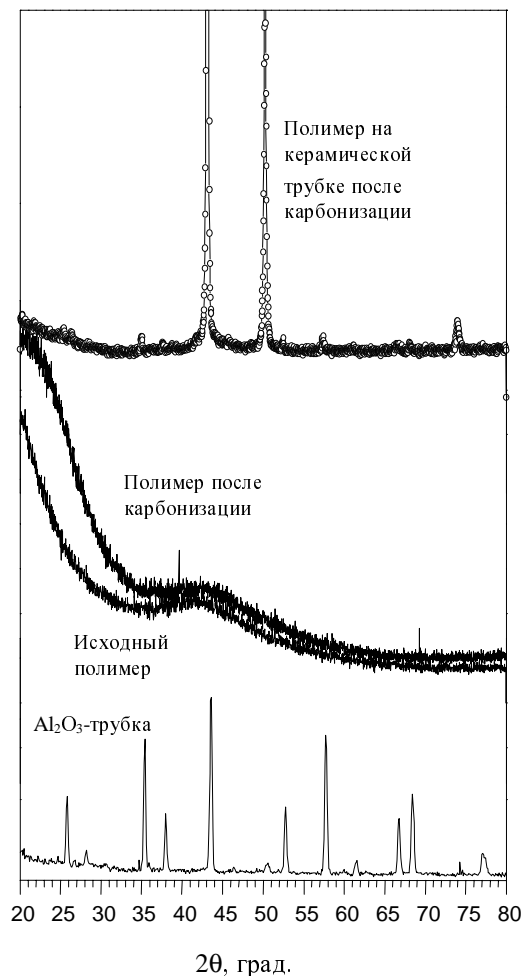


Рис. 3. Рентгенограммы  $\alpha-Al_2O_3$  трубки, полимера до и после карбонизации и карбонизованного полимерного слоя на подложке.

Метод рентгеновской дифракции с  $CuK\alpha$ -излучением

ность—проницаемость. Эти мембраны работоспособны при высоких температурах в присутствии паров органических соединений, а также в кислотной и щелочной (неокислительной) средах.

Используя один и тот же исходный полимерный материал, можно получать мембраны с разными комбинациями селективность—проницаемость, пригодные для разделения различных газовых смесей. Путем термохимической обработки можно регулировать размеры пор поверхностного селективного слоя мембраны.

Широкие возможности для создания эффективных газоразделительных мембран открывают новые углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки, нанорожки и др.), обладающие уникальными газоадсорбционными и газотранспортными свойствами.

Углеродные молекулярно-ситовые мембраны после придания им каталитических свойств, например по методике синтеза Ni-катализатора [43], могут быть использованы в качестве основы для создания эффективных мембранных каталитических реакторов гидрирования.

Таблица 2

## Углеродные наноматериалы, полученные пиролизом полимерных прекурсоров

Прекурсор	Получаемые углеродные наноматериалы	Ссылка
Полиацетиленовые тонкие пленки	Графитовые нанокристаллы и многослойные графитовые полые наночастицы с $sp^2$ -связью. Межслоевое расстояние 0,35 нм. Графитизация закончилась 800 °С	[40]
Металлосодержащие гидратцеллюлозные волокна	Углеродные наноструктуры	[41]
Полиэтилен	Углеродные нанотрубки (в присутствии Ni-катализатора)	[42]
Полиимиды	Высокоориентированная графитовая пленка	[2]
Полиимид, содержащий нитрат никеля	Слоистая углеродная структура с промежутками между слоями ~0,341 нм. Наночастицы Ni (5–10 нм) равномерно распределены в углеродной матрице*	[43]
Полиамидин	Графитизированный материал с нанопространствами и новыми свойствами. Межслоевое расстояние ~0,3376 нм	[44]
Поливиниловый спирт	Многослойные нанотрубки (метод получения — каталитическая графитизация продуктов карбонизации)	[45]
Термореактивные фенольные смолы	Уникальные углеродные наноструктуры (на носителе со структурой кордиерита)	[38]

\* Можно ожидать, что данная наноструктура окажется перспективной для получения Ni-углеродных молекулярно-ситовых мембран и в дальнейшем для создания мембранно-каталитического реактора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Переселенцева Л.Н., Вишнякова Е.Л., Олейник Г.С., Томила Т.В. 1-ая междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. 17–19 октября 2002 г. С. 165.
2. Inagaki M., Radovic L.R. Carbon, 2002, v. 40, p. 2279–2282.
3. Konno H., Shiba K., Tachikawa H. e. a. Synth. Metals, 2002, v. 125, p. 189–196.
4. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. Ж прикладной химии, 1997, т. 70, вып. 6, с. 881–902.
5. Lee T.H., Yao N., Chen T.J. Carbon, 2002, v. 40, p. 2275.
6. Alexeeva O.K., Alexeev S.Yu., Amirhanov D.M., e. a. 5<sup>th</sup> International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR-5). Program and Book of Abstracts. Dalian, China, 26–28.06.2002. P. 152–154.
7. Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М. и др. Серия. Критические технологии. Мембраны, 2003, № 3 (19), с. 20.
8. Koresch J.E., Soffer A. Sep. Sci. Technol., 1983, v. 18, p. 723.
9. Koresch J.E., Soffer A. Ibid., 1987, v. 22, p. 973–982.
10. Fuertes A.B., Centeno T.A. 6 Intern. Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France. June 26–30, 2000. Book of Abstracts. P. 89.
11. Centeno T.A., Fuertes A.B. J. Membr. Sci., 1999, v. 160, p. 201.
12. Амирханов Д.М., Алексеева О.К. и др. 3-ая междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва. 13–15 октября 2004 г. С. 41.
13. Shusen W., Meiyun Z., Zhizhong W. J. Membr. Sci., 1996, v. 109, p. 267–270.
14. Yamamoto M., Kusakabe K., Hayashi J.-i., Morooka S. Ibid., 1997, v. 133, p. 195–205.
15. Kusakabe K., Yamamoto M., Morooka S. Ibid., 1998, v. 149, p. 59.
16. Masaji M., Hiroyuki S., Hiroshi Y., e. a. J. Nat. Inst. Mater. and Chem. Res., 1996, v. 4, № 6, p. 223–230.
17. Petersen J., Matsuda M., Haraya K. J. Membr. Sci., 1997, v. 131, p. 85–94.
18. Kusuki Y., Shimazaki H. e. a. Ibid., 1997, v. 134, p. 245–253.
19. Fuertes A.B., Centeno T.A. Carbon, 1999, v. 37, p. 679–684.
20. Fuertes A.B., Nevskaja D.M., Centeno T.A. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, v. 33, I. 1–3, p. 115–125.
21. Sedigh M.G., Xu L., Tsotsis T., Sahimi M. Ind. and Eng. Chem. Res., 1999, v. 38, p. 3367–3380.
22. Sedigh M.G., Onstot W.J., Xu L. e. a. J. Phys. Chem., 1998, v. 102, № 44, p. 8580–8589.
23. Kusakabe K., Gohgi S., Morooka S. Ind. and Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, № 11, p. 4262–4266.
24. Rao M.B., Sircar S. J. Membr. Sci., 1996, v. 110, p. 109–118.
25. Patent USA № 5912048, 1999.
26. Acharya M., Foley H.C. J. Membr. Sci., 1999, v. 161, p. 1–5.
27. Acharya M., Foley H.C. AIChE J., 2000, v. 46, № 5, p. 911.
28. Dagani Ron Chem. and Eng. News, 1999, v. 77, № 38, p. 11.
29. Hayashi J.-i., Mizuta H., Yamamoto M. e. a. J. Membr. Sci., 1997, v. 124, p. 243–251.
30. Skoulidas A.I., Ackerman D.M., Johnson J.K., Sholl D.S. Phys. Rev. Lett., 2002, v. 89, № 18, p. 5901-01–5901-04.
31. Higuchi A., Yoshida T., Imizu T. e. a. J. Polymer Sci., 2000 (B), v. 38, p. 1749–1755.
32. Iijima S. Phys., 2002 (B), v. 323, p. 1–5.
33. Hinds B.J., Chopra N., Rantell T. e. a. Science, v. 303, p. 62–65.
34. Cooper S.M., Chuang H.F., e. a. Nanolett, 2003, v. 3, p. 189–192.
35. Li I.L., Li G.D. e. a. Appl. Phys. Lett., 2003, v. 82, p. 1467.
36. Take H., Matsumoto T., Yoshino K. Synth. Met., 2003, v. 135–136, p. 731–732.
37. Che G., Lakshmi B.B., Fisher E.R. e. a. Nature, 1998, v. 393, p. 346.
38. Gadkaree K.P. J. Mater. Sci. Lett., 2002, v. 21, p. 1081–1084.
39. Амирханов Д.М., Алексеев С.Ю., Алексеева О.К. и др. 2-ая междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва. 15–17 октября 2003 г., С. 44.
40. Goto A., Kyotani M., Tsugawa K. e. a. Carbon, 2003, v. 41, p. 131.
41. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. 1-ая межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва. 17–19 октября 2002 г. С. 183.
42. Kiselev N.A., Sloan J., Zakharov D.N., e. a. Carbon, 1998, v. 36, № 7–8, p. 1149–1157.
43. Hatori H., Kobayashi T., Hishiki S. e. a. Synth. Metals, 2002, v. 125, p. 183–188.
44. Okino F., Kawasaki S., e. a. Ibid., 2002, v. 125, p. 197–200.
45. Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I. e. a. Carbon, 2000, v. 38, p. 1075–1082.
46. Hayashi J.-i., Yamamoto M., Kusakabe K., Morooka S. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v. 34, p. 4364–4370.