МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Коник Петр Алексеевич

Сорбционные и газоразделительные свойства композиционных мембранных материалов с металл-органическими координационными полимерами и гидридообразующими сплавами в качестве активных наполнителей

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., доц.

Клямкин Семен Нисонович

Москва – 2020 г.

Содержание

1. Введение 5

2. Обзор литературы 12

2.1. Мембраны для газоразделения 12

2.1.1. Теоретические основы мембранного газоразделения 12

2.1.2. Классификация мембран 17

2.1.3. Получение мембран 21

2.1.3.1. Инверсия фаз 21

2.1.3.2. Твердофазный метод 24

2.1.3.3. Другие методы получения мембран 25

2.1.4. Композиционные мембраны 26

2.2. Полимеры для композиционных мембран 31

2.3. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) 38

2.3.1. Общая характеристика МОКП 38

2.3.2. Газосорбционные свойства МОКП 42

2.3.3. Строение МОКП MIL-101 и ZIF-8 44

2.3.4. МОКП в композиционных мембранах 46

2.4. Гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС) 49

2.4.1. Общая характеристика гидридообразующих ИМС 49

2.4.2. Теоретические основы абсорбции водорода гидридообразующими ИМС 51

2.4.3. Гидридообразующее ИМС $LaNi_5$ 54

2.4.4. Влияние легирования на водородсорбционные свойства $LaNi_5$ 55

2.4.5. Металл-полимерные композиты, полученные механоактивацией 58

2.5. Заключение 61

3. Экспериментальная часть 63

3.1. Использованные реагенты 63
3.2. Получение композиционных мембран методом инверсии фаз 66
3.2.1. Приготовление дисперсий наполнителя в растворах полимеров 66
3.2.2. Формование мембранных пленок 67
3.3. Получение композиционных мембран твердофазным методом 68
3.3.1. Механоактивация 68
3.3.2. Прессование металлополимерных порошков 68
3.4. Рентгенофазовый анализ 69
3.5. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия 69
3.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия 70
3.7. Определение сорбционной емкости 70
3.8. Измерение газотранспортных характеристик мембран 73
4. Результаты и их обсуждение 77
4.1. Композиционные мембраны, содержащие металл-органические координационные полимеры 77
4.1.1. Газотранспортные свойства полиэфиримидных мембран 77
4.1.2. Влияние концентрации полимера в исходном растворе на морфологию мембран на основе Siltem® и MIL-101 80
4.1.3. Влияние MIL-101 и концентрации полимера в исходном растворе на газотранспортные свойства мембран на основе Siltem® 83
4.1.4. Газосорбционные свойства мембран на основе Siltem® и MIL-101 87
4.1.5. Влияние растворителей на газосорбционные свойства MIL-101 и ZIF-8 92
4.1.6. Реактивация МОКП после обработки растворителями 94

4.2. Композиционные мембраны, содержащие гидридообразующие интерметаллические соединения 97

4.2.1. Структура и водородсорбционные свойства ИМС $LaNi_5$ типа 97

4.2.2. Композиционные мембраны, полученные методом инверсии фаз 111

4.2.2.1. Морфология мембран, полученных методом инверсии фаз 112

4.2.2.2. Газотранспортные свойства мембран, полученных методом инверсии фаз 114

4.2.3. Композиционные мембраны, полученные твердофазным методом 118

4.2.3.1. Морфология и физико-химические свойства мембран, полученных твердофазным методом 118

4.2.3.2. Газотранспортные свойства мембран на основе ПЭ и ИМС, полученных твердофазным методом 122

5. Выводы 126

6. Список литературы 127

1. Введение

Актуальность темы. Процессы разделения и очистки газов играют важную роль в современной науке и технике. Они повсеместно применяются в таких отраслях, как нефтегазовая, химическая и пищевая промышленность, металлургия, энергетика, фармацевтика, медицина, электроника. Существуют различные методы газоразделения: криогенная дистилляция, короткоцикловая адсорбция (КЦА) и использование мембран. В промышленности наиболее распространена сорбционная очистка газов с помощью цеолитов и углеродных материалов.

В настоящее время известны более эффективные дисперсные сорбенты, обладающие уникальными газосорбционными свойствами. Металл-органические координационные полимеры (МОКП, англ. MOF – Metal-Organic Frameworks) – новый класс соединений, состоящих из катионов металлов, соединенных органическими линкерами. Благодаря высокой удельной поверхности, регулируемому размеру пор и наличию определенных функциональных групп МОКП способны селективно сорбировать газы. Для выделения водорода рассматривается применение гидридообразующих интерметаллических соединений (ИМС), которые обладают специфическим сродством к нему за счет образования гидридов. Однако существуют трудности в адаптации вышеприведенных высокоселективных сорбентов для промышленных задач, в первую очередь связанные с их ультрадисперсностью, и одно из возможных решений возникающих проблем – применение данных материалов в композиционных мембранах.

Преимущества мембранных технологий – высокая производительность, низкая энергоемкость, экологическая безопасность, дешевизна и простота использования. Благодаря активной разработке новых материалов мембранное газоразделение превратилось из узкой дисциплины в широкую научную отрасль. Дисперсные сорбенты, такие как МОКП и гидридообразующие ИМС, не могут быть использованы в качестве

мембран в чистом виде, поскольку образуют неравномерную и непрочную структуру. Эту проблему можно решить путем создания композиционных мембранных материалов, в которых сорбент помещен в полимерную матрицу и выступает в качестве активного наполнителя. Добавление полимера позволяет создать высокопрочные материалы, адаптируемые к промышленным масштабам. При этом наполнитель с высокой сорбционной способностью должен улучшить газотранспортные характеристики полимерной матрицы – проницаемость и селективность.

Однако для достижения высоких газотранспортных характеристик необходимо разработать метод, позволяющий в максимальной степени задействовать сорбционные свойства наполнителя в мембране. Следовательно, при изготовлении композиционных мембран необходимо подобрать подходящее сочетание сорбента и полимерной матрицы, а также способ получения, обеспечивающий адгезию компонентов. Для адаптации МОКП и гидридообразующих ИМС к мембранным процессам важно исследовать их влияние на проницаемость и селективность мембран, полученных различными способами из различных полимеров. Изучение сорбционной способности в контексте мембранных технологий не проводилось ранее, однако позволяет определить эффективность наполнителя в мембране. Подобный анализ необходим, чтобы выявить особенности взаимодействия компонентов и адаптировать их к использованию в композиционных материалах при различных условиях.

Цель работы. Получение композиционных мембранных материалов, содержащих металл-органические координационные полимеры (МОКП) и гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС), и установление влияния химического состава и условий формования на их газосорбционные и газотранспортные свойства.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изготовление композиционных мембран, содержащих МОКП и гидридообразующие ИМС;
2. Определение влияния состава и методов получения на особенности структуры полученных мембран;
3. Определение газосорбционных свойств наполнителей и мембран;
4. Определение газотранспортных свойств мембран.

Объекты исследования. В данной работе были исследованы композиционные мембраны на основе полимеров и дисперсных наполнителей. В качестве полимерных матриц выступали полиэтилен, полисульфон ПСК-1, полиэфиримиды Extem®, Ultem® и Siltem®. Наполнители представлены металл-органическими координационными полимерами MIL-101 и ZIF-8, а также гидридообразующим интерметаллическим соединением $LaNi_5$ и легированными сплавами на его основе ($LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$).

Методы исследования. Газотранспортные свойства изучали на барометрической установке с использованием интегрального метода регистрации давления. Газосорбционные свойства наполнителей и мембран исследовали волюметрическим методом. Для оценки влияния методов получения на кристаллическую структуру и морфологию материалов применяли рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Термохимические характеристики исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). **Достоверность полученных результатов** обеспечена воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием вышеперечисленных современных методов исследования.

Научная новизна. Впервые получены методом инверсии фаз (сухое и сухо-мокрое формование) композиционные мембранные материалы, содержащие МОКП MIL-101 и

ZIF-8 в качестве дисперсных наполнителей и полиэфиримиды Ultem® и Siltem® в качестве полимерной матрицы, определены значения их газопроницаемости по отношению к диоксиду углерода и метану. Исследовано влияние концентрации формовочного раствора сополиэфиримида Siltem® и содержания MIL-101 на морфологию, газотранспортные и газосорбционные свойства полученных материалов. Показано, что сорбционная способность дисперсного наполнителя в композиционной мембране подавляется.

Изучено влияние воды и амидных растворителей, диметилформамида (ДМФА), диметилацетамида (ДМАА) и N-метилпирролидона (NMP), на газосорбционные свойства МОКП MIL-101 и ZIF-8. Установлено, что подавление сорбционной способности дисперсных пористых наполнителей зависит от степени гидрофильности растворителя и металл-органического каркаса;

Впервые получены методом инверсии фаз (сухое и сухо-мокрое формование) композиционные мембранные материалы, содержащие гидридообразующие ИМС $LaNi_5$ типа в качестве наполнителя, полисульфон ПСК-1, полиэфиримиды Extem® и Siltem® в качестве полимерных матриц, определены значения их газопроницаемости по отношению к водороду, диоксиду углерода, метану, азоту, гелию и аргону. Показано, что предварительное гидрирование-дегидрирование мембран, необходимое для достижения максимальной сорбционной емкости ИМС, приводит к разрушению структуры материала и ухудшению селективности газоразделения.

Впервые изготовлены методом прессования с предварительной механоактивацией композиционные мембраны, содержащие гидридообразующие ИМС $LaNi_5$ типа, и определены их газотранспортные свойства. Исследовано влияние состава, времени механоактивационной обработки и температуры на кристаллическую структуру, микроструктуру и водородсорбционные свойства гидридообразующих ИМС ($LaNi_5$, $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$, $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$). Показано, что механоактивация

обеспечивает оптимальное сопряжение полимерной матрицы с гидридообразующим интерметаллическим наполнителем, которое сохраняется при взаимодействии мембраны с водородом. Установлено, что наиболее высокие газотранспортные характеристики проявляют композиционные материалы, содержащие сплав $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ вследствие наименьшего влияния механоактивации на его водородсорбционные свойства.

Практическая значимость работы. Разработан новый метод получения высокоселективных по отношению к водороду ($\alpha_{H2/CH4}$ = 188, $\alpha_{H2/CO2}$ = 132) композиционных пленочных мембран на основе полиэтилена и гидридообразующего ИМС $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$. Установлено, что амидные растворители ДМФА, ДМАА и NMP подавляют сорбционную способность МОКП MIL-101 и ZIF-8. Показано, что газотранспортные свойства композиционных мембран на основе ИМС типа $LaNi_5$, полученных из дисперсии наполнителя в растворе полимера, зависят от дефектов структуры, образующихся при предварительном гидрировании-дегидрировании мембраны, которое необходимо для достижения максимальной сорбционной емкости наполнителя. Установлено, что использование механоактивации в шаровой мельнице с последующим термопрессованием обеспечивает оптимальное сопряжение компонентов (полиэтилена и ИМС), при котором не происходит разрушение мембраны под воздействием водорода.

На защиту выносятся:

1. Способ получения бездефектных, высокоселективных по отношению к водороду композиционных мембранных материалов, содержащих гидридообразующие интерметаллические соединения, посредством термопрессования с предварительной механоактивацией;
2. Закономерности влияния химического состава и метода получения на морфологию, газотранспортные и газосорбционные свойства композиционных мембран,

содержащих металл-органические координационные полимеры (MIL-101 и ZIF-8) и полимерную матрицу (полиэфиримид Ultem®, сополиэфиримид Siltem®);

3. Закономерности влияния растворителей, используемых для получения мембран методом инверсии фаз, на газосорбционные свойства МОКП MIL-101 и ZIF-8;
4. Закономерности влияния состава, времени механоактивации и температуры на кристаллическую структуру, микроструктуру и водородсорбционные свойства гидридообразующих ИМС $LaNi_5$ типа и газотранспортные свойства композиционных мембран на их основе;
5. Закономерности влияния химического состава, метода получения и обработки водородом на морфологию и газотранспортные свойства композиционных мембран, содержащих гидридообразующие интерметаллические соединения $LaNi_5$ типа и полимерную матрицу (полиэтилен, полисульфон ПСК-1, полиэфиримид Extem®, сополиэфиримид Siltem®);

Личный вклад автора. В основе работы лежат научные исследования, проведенные лично автором в 2014-2019 годах, включающие получение композиционных мембран, исследование их структуры, газосорбционных и газотранспортных свойств. Ряд инструментальных исследований выполнен совместно с операторами соответствующих приборов при личном присутствии и участии автора работы. Автором была осуществлена обработка и систематизация всех полученных экспериментальных данных и результатов исследования.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Исследования проводились при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-13-00207). Часть работы по исследованию водородсорбционных свойств интерметаллических соединений выполнена в ИПХФ РАН при поддержке Минобрнауки (соглашение № 05.574.21.0209, идентификатор RFMEFI57418X0209).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 научных статей в отечественных и международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (в том числе 3 статьи в высокорейтинговых изданиях Q1), и 5 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2015), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны-2016» (Нижний Новгород, 2016), XVI Международном симпозиуме по металл-гидридным системам (16^{th} International Symposium on Metal-Hydrogen Systems МН-2018, Гуанчжоу, Китай, 2018), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019), IV Международном симпозиуме по материалам для хранения и конверсии энергии (4^{th} International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion mESC-IS-2019, Акьяка, Турция, 2019), , VII Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы (187 наименований). Работа изложена на 148 страницах печатного текста и содержит 44 рисунка и 22 таблицы.

2. Обзор литературы

2.1. Мембраны для газоразделения

2.1.1. Теоретические основы мембранного газоразделения

Мембраны (от лат. membrana – «тонкий слой») играют важную роль как в живой природе, так и в современной промышленности. Без биологических мембран были бы невозможны метаболизм и взаимодействия между клетками, без которых бы не развились сложные формы жизни. Созданные человеком искусственные мембраны востребованы в областях науки и техники, где необходимы разделение или очистка веществ [1]. Мембранные процессы служат простой и не требующей больших энергетических затрат альтернативой другим методам выделения компонентов, таким как дистилляция, экстракция, фракционирование и сорбция. Мембранные установки активно используются для очистки воды, сахара, солей, нефти, фармацевтических растворов. Одной из наиболее перспективных областей применения мембран является газоразделение [2].

Исследование механизмов мембранного газопереноса было начато Томасом Грэмом в 1829 году [3]. Он изучал прохождение кислорода, азота, водорода, метана и оксидов углерода через пленки из непористого каучука и предположил, что оно состоит из трех этапов:

1. Сорбции газа на границе мембраны
2. Диффузии сорбированных молекул газа в толще мембраны
3. Десорбции диффундированных молекул газа на противоположной границе мембраны

Проходящее через мембрану вещество называется пенетрантом. Поток газа, проходящий через мембрану, называется пермеатом, а задержанный газ – ретентатом.

Было установлено, что сорбция и диффузия пенетранта зависят от сродства его молекул к мембранному материалу, а также от его давления. Впоследствии Вроблевский, исследуя скорость прохождения газа через мембрану, вывел зависимость плотности потока от давления газа и толщины мембранной пленки [4]:

$$j = P\frac{\Delta p}{l} \quad (1)$$

j – плотность потока газа через мембрану [см3 газа/(с·см^2 мембраны)], Δp – градиент давления с двух сторон мембраны [Па], l – толщина мембраны [см]. Коэффициент пропорциональности P был определен как коэффициент проницаемости мембраны.

Наряду с коэффициентом проницаемости важными характеристиками мембранных материалов являются коэффициент диффузии D и коэффициент растворимости S. Эти параметры рассчитывают, исходя из феноменологических законов диффузии [5-9].

Перенос газа через непористую полимерную мембрану может быть рассмотрен как одномерная диффузия в изотропной среде. Этот процесс описывается первым законом Фика [7-8]:

$$j = -D\frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

j –плотность потока газа, диффундирующего через мембрану в направлении x [см^3/(с·см^2)], D – коэффициент диффузии [см^2/с], $\partial c/\partial x$ – градиент концентрации по обе стороны мембраны.

Градиент концентрации является движущей силой диффузии. Если учесть площадь мембраны, получим:

$$J = -AD\frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

J –поток газа, диффундирующего через мембрану [см^3/с], A – площадь мембраны [см^2].

Как видно из первого закона Фика, коэффициент диффузии – кинетический параметр, характеризующий скорость распределения диффундирующего вещества в объеме мембраны [8-9].

Изменение концентрации пенетранта со временем t в зависимости от толщины мембраны x описывается вторым законом (уравнением баланса массы) Фика [9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

Первый и второй законы Фика лежат в основе описания диффузионных процессов в мембранных материалах. Интегрирование первого закона Фика по толщине мембранной пленки от $x = 0$ до $x = l$ и по концентрациям газа c_2 и c_1, соответствующим давлениям p_2 и p_1, приводит к следующему выражению:

$$J = \frac{AD(c_2 - c_1)}{l} \quad (5)$$

Согласно закону Генри, коэффициент растворимости газа S [см^3 газа/(см^3 полимера · Па)] в полимере равен отношению концентрации газа к его давлению:

$$S = \frac{c}{p} \quad (6)$$

Из закона Генри и первого закона Фика получаем коэффициент проницаемости [5, 10]:

$$P = DS \quad (7)$$

Таким образом, коэффициент проницаемости мембраны P – функция коэффициентов диффузии D и растворимости S. В уравнении (7) коэффициент диффузии является кинетической составляющей, а коэффициент растворимости – термодинамической. Коэффициенты диффузии в большей степени различаются для различных полимеров, чем коэффициенты растворимости. На коэффициент диффузии влияют различные факторы, важнейшим из которых является свободный объем полимера. Кроме того, диффузия зависит от кинетических диаметров молекул газа: чем меньше диаметр, тем выше проницаемость. Следовательно, при транспорте газа по сорбционно-диффузионному механизму проницаемость возрастает в ряду CH_4 (3,9 Å) < N_2 (3,7 Å) ~ Ar (3,6 Å) < O_2 (3,5 Å) < CO_2 (3,3 Å) < H_2 (2,7 Å) [11].

Основная единица измерения коэффициента проницаемости мембран – Баррер [12]:

$$1\ \text{Баррер} = 10^{-10} \cdot \frac{\text{см}^3(\text{н.у.})\cdot\text{см}}{\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{см рт.ст.}} \quad (8)$$

Помимо коэффициента проницаемости, второй главной характеристикой мембран является селективность (фактор разделения). Идеальная селективность разделения газов i и j - $\alpha_{i/j}$ рассчитывается как отношение проницаемостей мембраны по отношению к этим газам:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (9)$$

Для эффективного мембранного газоразделения необходимо сочетание высокой проницаемости и высокой селективности.

В пористых мембранах перенос газа протекает по механизмам, отличным от сорбционно-диффузионного. Если размер пор материала более 10 мкм, то в них преобладает вязкостный поток Пуазейля [5]. При этом молекулы газа сталкиваются в основном друг с другом, а не со стенками поры, и разделения газов не происходит. Если рассматривать мембрану как совокупность параллельных цилиндрических пор, то вязкостный поток описывается уравнением Хагена-Пуазейля:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\pi\tau}\frac{\Delta p}{l} \quad (10)$$

ε – пористость поверхности, τ – фактор извилистости пор (поправка на нецилиндрическую форму), r – радиус поры [см], Δp – разность давлений [Па], l – толщина мембраны [см].

В мембранах с размером пор менее 10 мкм средняя длина пробега диффундируемых молекул становится равной или больше размера поры, и увеличивается число их столкновений со стенками поры. В таких условиях преобладает поток Кнудсена, который описывается формулой:

$$J = \frac{\pi n r^2 D_k \Delta p}{RT\tau l} \quad (11)$$

n – количество газа [моль], D_k – коэффициент диффузии Кнудсена [см^2/с], R – универсальная газовая постоянная [Дж/(моль · К)], T – температура (К).

Коэффициент диффузии Кнудсена D_k обратно пропорционален квадратному корню из молекулярной массы газа M [моль/г]:

$$D_k = 0{,}66r\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (12)$$

Следовательно, идеальная селективность разделения газов i и j в этом случае равна корню обратного отношения их молекулярных масс:

$$\alpha_{i/j}(\text{Кнудсена}) = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (13)$$

Переход от вязкостного потока к кнудсеновскому характеризуется числом Кнудсена, равному отношению средней длины пробега молекул газа к характеристическому размеру пор [13]:

$$K_n = \frac{\lambda_g}{w_p} \quad (14)$$

K_n – число Кнудсена, λ_g – средняя длина пробега молекул газа [см], w_p – характеристический размер пор [см].

Существуют асимметричные мембраны с анизотропной структурой, состоящей из двух слоев. В таком случае возможны сочетания вышеперечисленных механизмов газопереноса в разных ее частях [5]. Непористые селективные слои функционируют по сорбционно-диффузионному механизму, а в пористых слоях в зависимости от размера пор наблюдается поток Кнудсена или Пуазейля.

2.1.2. Классификация мембран

Существуют различные способы классификации мембран. Наиболее простым является разделение на биологические (природные) и синтетические мембраны [5], которые в свою очередь, делятся на различные подклассы в зависимости от свойств материалов, из которых они изготовлены.

Мембраны классифицируются по движущей силе происходящих в них процессов [14]. Перенос вещества через мембрану возможен под действием градиента концентрации (осмос, диализ), градиента электрического потенциала (электроосмос, электродиализ) или градиента давления (обратный осмос, фильтрация). Фильтрация, в свою очередь, подразделяется на несколько видов по размерам разделяемых частиц:

1. Фильтрация: размер более 10 мкм, используется давление до 2 атм;
2. Микрофильтрация: размер 0,1–10 мкм, давление до 5 атм;
3. Ультрафильтрация: размер 0,01–0,1 мкм, давление 5–10 атм.

По структуре и принципам разделения мембраны можно классифицировать на три типа: пористые, непористые и жидкие [5]. Данное разделение приблизительно и не охватывает все существующие мембранные материалы, но информативно, поскольку отражает различия в морфологии и механизме транспорта. Схема строения мембран трех основных типов приведена на рис. 1.

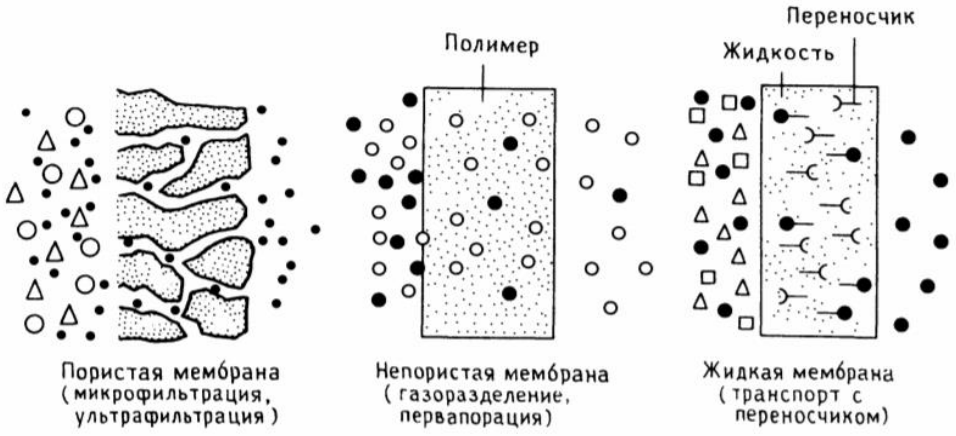


Рис. 1. Принцип действия трех основных типов мембран [5].

Пористые мембраны используются для микрофильтрации и ультрафильтрации, непористые – для газоразделения и первапорации, технологии разделения жидких смесей,

при которой пермеат испаряется и конденсируется. В жидких мембранах присутствуют соединения-переносчики, растворенные в жидкости и способные селективно переносить необходимые вещества.

По типу материала синтетические мембраны классифицируются на три группы: полимерные, неорганические и композиционные, которые являются комбинацией первых двух групп. Эти материалы могут быть как пористыми, так и непористыми, и в них могут быть реализованы разные механизмы переноса газа в зависимости от природы исходных веществ и метода изготовления.

В настоящий момент для газоразделения используются преимущественно полимерные мембраны на основе полиимидов, полисульфонов, ацетата целлюлозы, силиконовых резин и полифениленоксидов. Преимущества полимерных мембран – простота синтеза, возможность применения в промышленных масштабах и дешевизна. По этим причинам такой тип мембран наиболее широко распространен в химической технологии. Однако у полимерных мембран есть существенное ограничение: противоречие между их проницаемостью и селективностью, показанное Робсоном [16-17]. На основании результатов многочисленных исследований были построены диаграммы Рейтлингера – Робсона, на которых прямой линией проведена верхняя граница, характеризующая предел газоразделительных возможностей полимерных материалов (рис. 2).

После 1991 года на основании более новых данных верхняя граница неоднократно обновлялась [17-19], однако противоречие между проницаемостью и селективностью сохранилось. Фримен показал, что оно является фундаментальным и связано с жесткой структурой стеклоподобных полимерных материалов [20-21].

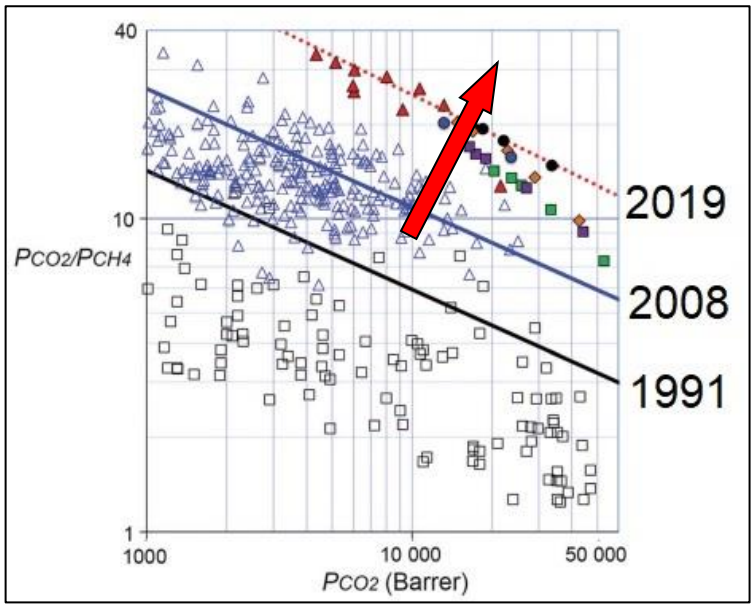


Рис. 2. Диаграмма Рейтлингера – Робсона для пары газов CO_2 и CH_4. На оси абсцисс – проницаемость по отношению к CO_2, на оси ординат – идеальная селективность разделения CO_2 и CH_4. Стрелкой отмечено направление дальнейших исследований [19].

Помимо этого противоречия, полимерные материалы обладают рядом других недостатков: они не подходят для применения при высоких температурах и в жестких химических условиях, что ограничивает их использование в промышленности. Также они могут быть подвержены пластификации. При высоких давлениях газ может вызвать набухание полимера и повысить мобильность его структуры, что приводит к понижению селективности мембраны [22]. Данная проблема может быть решена за счет дополнительной сшивки молекул полимеров посредством образования поперечных связей, но для этого необходимо либо наличие необходимых функциональных групп, либо проведение постсинтетической обработки. Преодоление этих недостатков при разработке новых полимерных материалов является приоритетной задачей мембранной технологии на протяжении двадцати лет.

Альтернативой полимерным мембранам являются неорганические материалы, такие как цеолиты, металлы и керамика. Их преимущества – высокая химическая и

термическая стабильность. Неорганические мембраны могут применяться в широком диапазоне pH и температур. Одни из наиболее распространенных неорганических материалов для газоразделения – это цеолиты, которые обладают жесткой пористой структурой и химической и термической стабильностью. Высокая пористость и заданный размер пор обеспечивают цеолитам более высокую газопроницаемость, чем у полимерных мембран. Однако цеолитные мембраны не находят применения в промышленности, за исключением дегидратации биоэтанола с помощью испарения через LTA-мембраны [23]. Существенный недостаток подобных материалов – дефекты на поверхности тонких слоев цеолитов, которые значительно снижают газотранспортные характеристики [24]. Кроме того, универсальной и воспроизводимой технологии изготовления цеолитных мембран до сих пор не существует. Другими важными недостатками цеолитов являются сложность в масштабировании, механическая хрупкость и высокая стоимость [25].

2.1.3. Получение мембран

Существует множество методов изготовления синтетических мембран. Выбор способа получения зависит от требуемой структуры мембраны, предназначенной для конкретного процесса разделения, и, как следствие, от выбора материала. Наиболее важные методы – инверсия фаз, прессование (спекание), вытяжка, травление ядерных треков, выщелачивание из пленки, и нанесение покрытий [5].

2.1.3.1. Инверсия фаз

Инверсия фаз – наиболее распространенный метод изготовления полимерных мембран, который отличается низкой энергоемкостью, быстротой и дешевизной [26-27]. В его основе лежит процесс контролируемого перевода полимера из раствора в твердое состояние. Образование твердой фазы обычно начинается с разделения одной жидкой фазы на две (распад «жидкость-жидкость»). При этом в фазе с высокой концентрацией

полимера происходит его переход в твердое состояние. Данный метод очень гибкий и позволяет получить мембраны с морфологией любого типа. Путем контроля начальной стадии фазового перехода могут быть получены мембраны с необходимой – пористой или непористой – морфологией. Внутри метода инверсии фаз существует широкий круг различных методик:

- Испарение растворителя;
- Осаждение путем погружения;
- Осаждение под действием паровой фазы;
- Осаждение с контролируемым испарением;
- Термическое осаждение.

Осаждение испарением растворителя (сухое формование) – это самая простая методика изготовления мембран инверсией фаз. В этом случае раствор полимера наносится на подложку, которая может быть как непористой (стекло, металл, тефлон), так и пористой (нетканые полиэфиры). Чтобы исключить контакт с парами воды, можно провести испарение растворителя в инертной атмосфере. В таком случае получаются плотные гомогенные мембраны. Помимо отливки возможно нанесение раствора полимера на подложку при погружении или с помощью опрыскивания с последующим испарением.

Большинство мембран в промышленности производится осаждением путем погружения (сухо-мокрого формования). Раствор полимера отливается на подложку и погружается в коагуляционную ванну с осадителем [26]. Осаждение происходит благодаря обмену растворителя и осадителя, а структура мембраны формуется за счет сочетания массопереноса и фазового разделения. Требования к используемым в этом методе полимерам минимальны: полимер должен быть растворим в выбранном

растворителе или смеси растворителей. В качестве осадителя часто используется вода, но возможно применение и других соединений. Методом сухо-мокрого формования могут быть получены как плоские, так и трубчатые мембраны. Плоские мембраны используются в плоскорамных и спиральных (рулонных) системах, а трубчатые – в полых волокнах, капиллярных и трубчатых системах. При изготовлении плоских мембран раствор полимера наливается прямо на подложку слоем контролируемой толщины. Затем отлитая пленка погружается в ванну с осадителем, где происходит осаждение полимера. После коагуляции и отмывки полученные мембраны могут быть сняты с подложки. Плоские мембраны просты и используются для тестирования в лабораторных условиях. При осаждении погружением иногда вводится стадия испарения на воздухе. Если растворитель смешивается с водой, осаждение с участием паровой фазы начинается уже на этой стадии. Стадия испарения часто вводится при приготовлении полых волокон (сухо-мокрое прядение).

При осаждении под действием паровой фазы [28] отливаемая пленка из раствора полимера помещается в паровую атмосферу. В паровой фазе содержатся растворитель и осадитель. Высокая концентрация паров растворителя подавляет испарение растворителя из раствора, а формование мембраны протекает благодаря диффузии осадителя в раствор. Таким образом, получается пористая мембрана без поверхностного слоя.

Осаждение с контролируемым испарением заключается в растворении полимера в смеси растворителя и осадителя [29], причем подбирается более летучий растворитель, чем осадитель. Поэтому соотношение растворителя и осадителя изменяется в ходе испарения, и со временем достигается высокое содержание осадителя и полимера. В результате происходит осаждение полимера и формование мембраны с тонким рабочим слоем.

В методе термического осаждения раствор полимера в растворителе с высокой точкой кипения охлаждается до тех пор, пока не происходит разделение на две фазы: богатую полимером и бедную полимером [30]. При некоторой температуре фаза, обогащенная полимером, отверждается. С помощью термического осаждения наиболее часто получаются асимметричные мембраны. Этот метод подходит для изготовления микрофильтрационных мембран.

2.1.3.2. Твердофазный метод

Твердофазный метод (прессование, спекание) позволяет получить пористые мембраны из неорганических и органических материалов. После прессования порошка проводится нагрев при высоких температурах (необходимая температура зависит от материала). В процессе спекания смежные частицы образуют единую поверхность – данный процесс схематически представлен на рис. 3:

Рис. 3. Схема процесса твердофазного формования мембраны [5].

Для получения мембран твердофазным методом подходят порошки различной природы: полимерные (полиэтилен, политетрафторэтилен, полипропилен), металлические (нержавеющая сталь, вольфрам), керамические (оксиды алюминия и циркония), стеклянные (силикаты), графитовые. Все используемые материалы обладают высокой химической, термической и механической стабильностью. Размер пор в мембране зависит от размера частиц и их распределения по размерам в порошке. Чем более узкое распределение исходных частиц по размерам, тем более однородные поры формируются в

мембране. С помощью прессования возможно получить поры размером от 0,1 до 10 мкм, и нижний предел обусловлен минимальным размером используемых частиц. Пористость мембран, изготовленных таким методом, обычно составляет 10-20%, но может достигать и 80%, как в случае пористых металлических фильтров [5].

2.1.3.3. Другие методы получения мембран

Вытяжка

Этот метод основан на том, что экструдированная пленка (или фольга) вытягивается перпендикулярно направлению экструзии [5]. Вытяжка подходит только для частично кристаллических полимерных материалов, таких как полиэтилен, полипропилен и политетрафторэтилен – при их экструзии кристаллические области ориентируются параллельно ее направлению. После механического воздействия в мембране образуется пористая структура из маленьких трещин, размер пор которой составляет от 0,1 до 3 мкм. Пористость полученных мембран составляет 90%.

Травление ядерных треков

Пленка или фольга поликарбоната или слюды подвергается облучению перпендикулярным потоком высокоэнергетических частиц, которые повреждают полимерную структуру, образуя треки. Затем пленка погружается в ванну с кислотой или щелочью, и по данным трекам происходит травление, приводящее к образованию параллельных цилиндрических пор одинакового размера [5]. Диаметр этих пор составляет от 0,02 до 10 мкм, однако поверхностная пористость подобных материалов низка (менее 10%).

Выщелачивание из пленки

Эта методика подходит для приготовления пористых стеклянных мембран [5]. Гомогенный расплав трехкомпонентной системы (например, Na_2O – B_2O_3 – SiO_2), полученный при температуре 1000–1500 ^oC, охлаждается, и система разделяется на две фазы. Одна фаза преимущественно состоит из нерастворимого оксида кремния, а другая является растворимой. С помощью воздействия кислоты или щелочи на эту растворимую фазу возможно получить поры различного размера в широком диапазоне от 0,05 мкм.

Нанесение покрытий

Плотные мембраны, в которых наблюдается механизм молекулярной диффузии, обычно являются низкопроницаемыми, однако возможно повышение потока через эти мембраны путем максимального уменьшения толщины. В 1962 году Лоуб и Сурираджан разработали метод получения асимметричных мембран [31], состоящих из очень селективного мембранного материала и подложки. В большинстве подобных мембран высокая селективность обеспечивается поверхностным слоем, структуру которого поддерживает подложка. Толщина селективного слоя зависит от природы материала и варьируется от 0,1 до 100 мкм [32]. Для получения мембран нанесением покрытий могут быть использованы различные методики: нанесение покрытия, межфазная полимеризация, плазменная полимеризация и др. Подложки могут быть изготовлены из полимеров с помощью спекания, вытяжки, травления треков или выщелачивания, но чаще всего получаются методом инверсии фаз.

2.1.4. Композиционные мембраны

Один из возможных способов преодолеть фундаментальное противоречие между проницаемостью и селективностью, характерное для полимерных мембран, и невозможность масштабирования неорганических мембран – это создание

композиционных мембранных материалов, состоящих из полимерной матрицы и неорганического наполнителя в форме микро- или наночастиц [33-34] (Рис. 4). Такие мембраны в англоязычной литературе называются «Mixed-Matrix Membranes» (MMMs), что переводится как «мембраны со смешанной матрицей». Начиная с 1980-х годов было получено множество подобных мембран, и в настоящий момент эта область мембранной технологии стремительно развивается.

Рис. 4. Схема строения композиционных мембранных материалов, состоящих из полимерной матрицы и дисперсного наполнителя [34].

В качестве наполнителей в композиционных материалах применяются высокоселективные сорбенты, такие как непористый оксид кремния [35], углеродные молекулярные сита [36-37] и нанотрубки [38], фуллерены [39], цеолиты [40-41], дисперсные порошки слюды или алюминия, карбонат кальция [44] и металл-органические координационные полимеры [2, 45]. Наполнитель обеспечивает сорбционный механизм газоразделения, в то время как полимер должен обеспечивать диффузионный механизм.

При разработке композиционных мембранных материалов стоит цель создать мембраны, сочетающие преимущества полимерных (высокая газопроницаемость) и неорганических (высокая селективность газоразделения) материалов. Введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к улучшению проницаемости, механической, термической и химической устойчивости, а также к уменьшению стоимости мембранных материалов [34]. Сильное повышение проницаемости

наблюдается при добавлении металл-органических координационных полимеров [46-47], углеродных нанотрубок [48] и пористых слоистых оксидов (PLoS) [49]. Применение композиционных материалов является перспективным, поскольку они могут быть произведены в промышленных масштабах без существенных изменений методик, разработанных для полимерных мембран. Однако исходные материалы и методика приготовления должны быть тщательно подобраны, поскольку при неправильном взаимодействии составляющих наблюдается не повышение, а ухудшение производительности по сравнению с полимерными мембранами [50].

Для исследования влияния наполнителя на свойства композиционного материала нужно рассмотреть область на границе раздела полимерной и неорганической фаз. В межфазной области изменяются конформация и подвижность цепочек полимера благодаря взаимодействию с наполнителем, в результате чего может возникнуть слой полимера, связанный с поверхностью частиц сорбента. Разновидности взаимодействия матрицы и наполнителя представлены на рис. 5. Идеальное сопряжение достигается без изменений морфологии материала на границе раздела фаз. Среди нежелательных факторов можно перечислить увеличение жесткости полимерных цепей вследствие взаимодействия полимера и наполнителя и проникновение полимерных цепей в поры сорбента. Однако основной причиной ухудшения газоразделительных характеристик мембран является образование пустот на границе раздела фаз [34, 50]. В таком случае молекулы газа перемещаются через них вместо прохождения через поры наполнителя, и мембрана не обеспечивает селективного разделения.

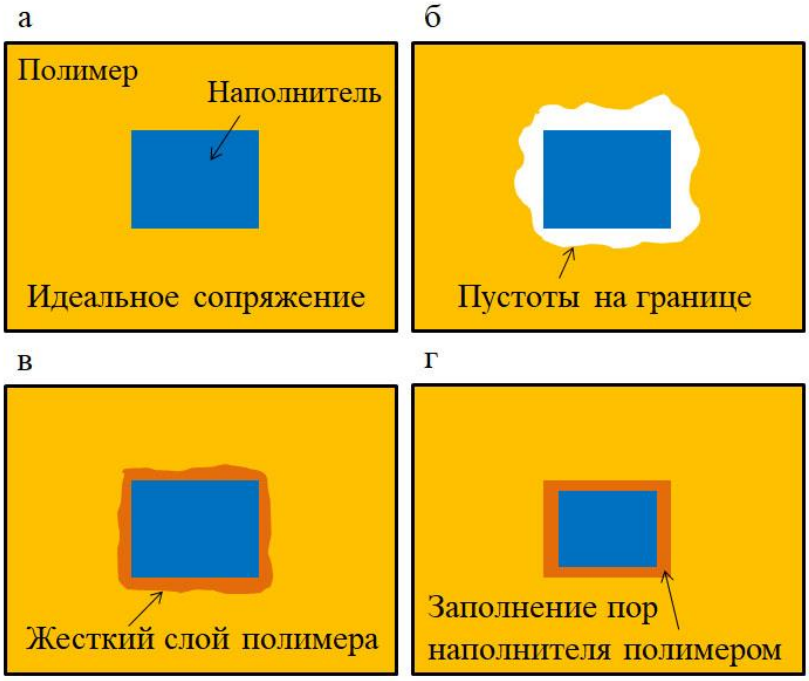


Рис. 5. Сопряжение в композиционных мембранных материалах: идеальная морфология (а), образование пустот (б), образование жесткого межфазного слоя (в), проникновение полимера в поры наполнителя (г) [34].

Свойства полученного композита сильно зависят не только от природы составляющих его веществ, но и от способа добавления наполнителя к полимерной матрице [50]. Существуют четыре основных метода получения композиционных мембран:

1. Смешение полимера и наполнителя в растворе или дискретной фазе;
2. *In situ* синтез наполнителя в присутствии полимера;
3. *In situ* полимеризация в присутствии наполнителя;
4. *In situ* одновременный синтез полимера и наполнителя.

Наиболее распространенный и простой способ изготовления композиционных мембран – смешение компонентов [51]. Он подходит для получения симметричных материалов. Раствор или порошок полимера и частицы наполнителя смешивают до

состояния однородной дисперсии, из которой изготавливают пленки или полые волокна. При этом используются те же методы, что и для создания полимерных мембран – главным образом, инверсия фаз. Диспергирование необходимо для равномерного распределения сорбента в полимерной матрице. При получении композиционных материалов возможны различные варианты распределения и диспергирования наполнителя (рис. 6).

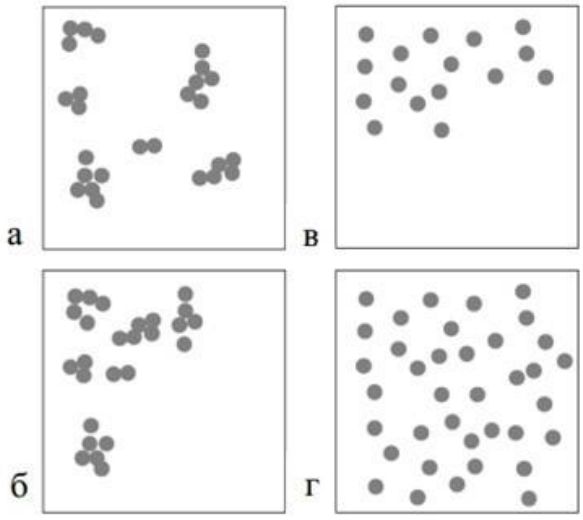


Рис. 6. Варианты распределения и диспергирования частиц наполнителя в композиционном мембранном материале: хорошее распределение/плохая дисперсия (а), плохие распределение и дисперсия (б), плохое распределение/хорошая дисперсия (в), хорошие распределение и дисперсия (г).

Другой, более новый способ подход к получению композиционных мембран – это *in situ* синтез одного или обоих компонентов. Предполагается, что образование полимерной матрицы или частиц наполнителя непосредственно при формовании мембранного материала должно улучшить сопряжение на границе раздела фаз. Синтез наночастиц наполнителя рассматривался преимущественно для изготовления материалов, содержащих оксиды (например, кремния) [52]. При этом используется золь-гель метод. Подобный подход применялся и к мембранам с металл-органическими

координационными полимерами в качестве наполнителя, однако газотранспортные свойства полученных материалов, содержащих ZIF-8, подобны свойствам мембран, изготовленных «традиционным» методом инверсии фаз [53]. Область *in situ* полимеризации матрицы в формовочном растворе также стремительно развивается, и проведенные исследования демонстрируют возможность получения материалов с высоким сопряжением между компонентами [54-55]. Одновременный синтез полимера и наполнителя пока не проводился для композиционных мембранных материалов для газоразделения, однако подтверждена возможность его применения для полимерных нанокомпозитов как таковых [56].

2.2. Полимеры для композиционных мембран

При разработке композиционных мембранных материалов необходим тщательный подбор не только дисперсного наполнителя, но и полимерного связующего [34]. Установлено, что полимер образует матрицу, которая определяет структуру полученного композита. Сравнивая цеолитсодержащие композиционные мембраны на основе бутадиен-нитрильного, этилен-пропиленового, хлоропренового каучуков, а также полидиметилсилоксана, Дюваль определил, что для газоразделительных композиционных мембран наиболее подходит бутадиен-нитрильный каучук – полимер, который обладает низкой проницаемостью и высокой селективностью газоразделения [34]. Похожие результаты были получены Махаджаном и Коросом, которые определили, что более высокоселективный полиэфиримид Ultem® позволяет получить более селективные мембраны, чем поливинилацетат [57]. Низкопроницаемые полимеры являются подходящей матрицей для материалов, действующих преимущественно за счет высокой селективности полимера и дисперсного наполнителя. Напротив, высокопроницаемый

полимер может обеспечить быстрый газоперенос, при котором молекулы пермеата обходят частицы наполнителя. Кроме того, важно подобрать полимеры, обладающие высокой механической, химической и термической стабильностью.

Соотношение диффузии и сорбции в обоих составляющих композита определяет его эффективность при отсутствии дефектов [34]. Так, сочетание силиконового каучука, обладающего высокой проницаемостью и низкой селективностью, с высокоселективным, но низкопроницаемым цеолитом может привести к ухудшению газоразделительных свойств композиционного материала по сравнению с исходными компонентами. В данном случае диффузия газа пройдет преимущественно через каучуковую фазу, обходя частицы наполнителя, обеспечивающие разделение. Эксперименты с частицами оксида кремния и стеклующимися полимерными материалами (AF2400, полиметилпентен, поли-1-триметилсилил-1-пропин) показали, что добавление наполнителя изменяет исходную селективность полимера, ухудшая ее или инвертируя по отношению к другим веществам [49, 58-59]. В таких случаях транспорт газа осуществляется не по сорбционно-диффузионному механизму, а за счет вязкого течения (в случае больших пор) или диффузии Кнудсена (в случае микропор размером менее 20 Å). При этом прохождение газа через мембрану определяется не его взаимодействием с полимерной матрицей или частицами наполнителя, а размером его молекул [5]. Подобные типы газопереноса в композиционных мембранных материалах являются нежелательными, поскольку не приводят к улучшению газоразделительных свойств за счет совместного действия компонентов.

Другим важным критерием выбора полимера является возможность его сопряжения с наполнителем. Четыре варианта взаимодействий на границе раздела фаз материала были приведены на Рис. 5. Сопряжение зависит от способности полимера к кристаллизации и формированию упорядоченной надмолекулярной структуры, которая

определяется длиной жестких участков и наличием и положением гибких сочленений в полимерной цепи [60]. Низкое сопряжение между полимером и наполнителем приводит к образованию пустот между ними, что значительно снижает селективность композиционной мембраны [40]. В данном случае материал состоит из трех фаз: полимерной матрицы, наполнителя и пустот. Существуют несколько причин возникновения дефектов, такие как высокое механическое напряжение в процессе испарения растворителя, разрыв структуры вследствие жесткости полимерных цепей [41], отталкивающие силы между полимером и наполнителем и различные коэффициенты термического расширения компонентов [42]. Установлено, что сопряжение напрямую зависит от гибкости используемого полимера, критерием которой служит температура стеклования (T_g). Чем меньше температура стеклования полимера, тем ниже вероятность его ужесточения в композиционном материале [43]. Кроме того, полимер способен заполнить поры наполнителя, делая их полностью или частично недоступными для сорбции газа. Поскольку не существует способа оценить степень блокировки пор, невозможно полностью установить причину ухудшения газотранспортных характеристик композиционных мембран. Однако исследования установили, что ужесточение полимерных цепей приводит к снижению проницаемости и увеличению селективности, в то время как блокировка пор всегда снижает проницаемость, но по-разному влияет на селективность в зависимости от конкретных наполнителей [34].

Серьезной проблемой, требующей решения при разработке мембранных материалов, является пластификация [33]. Это явление возникает, когда мембрана взаимодействует с особо растворимым газом (например, CO_2), в ходе чего гибкие полимерные цепи расходятся, и материал теряет селективность. Признаком пластификации является повышение проницаемости при увеличении давления газа [61]. Этот процесс присутствует в мембранах из ацетилцеллюлозы при разделении CO_2 и

метана [62]. В присутствии диоксида углерода проницаемость по отношению к другим газам также возрастает, и селективность материала снижается. Газотранспортные свойства полимеров ухудшаются и при физическом старении. Желаемая упаковка полимерных цепей, обеспечивающая нужную селективность, может быть термодинамически неоптимальной, и в стремлении к равновесию молекулы полимера заполняют свободный объем, затрудняя диффузию газа. Так, мембраны на основе полиимида Matrimid® теряют до 70% от своей проницаемости после 40 суток хранения [63]. Возможным решением таких проблем являются использование более жестких полимерных фрагментов и ковалентное сшивание. Это приведет к ухудшению сопряжения между компонентами композиционной мембраны, однако сделает ее более устойчивой к пластификации и старению. Поэтому важно найти оптимальную жесткость цепи, чтобы обеспечить наиболее эффективное разделение газов.

В Таблице 1 приведены газотранспортные характеристики некоторых полимеров, используемых для приготовления мембран, а на рис. 7 представлены их формулы.

Таблица 1. Проницаемость *P* и идеальная селективность α полимеров при *T* = 25–35 °C.

Название	*P*, Баррер					α			
	O_2	N_2	CO_2	CH_4	H_2	O_2/N_2	CO_2/CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4
Полиэтилен [64]	0,4-0,7	0,17	3,8-5,7	-	1,7	2,3-4,1	-	0,3-0,4	-
Ацетилцеллюлоза [65-67]	1,0	0,2	6,0	0,15	24	5,0	40,0	-	-
Полисульфон ПСК-1/Udel® [68-69]	1,39	0,93	7,7	0,25	13,2	1,5	30,8	1,7	52,8
Полисульфон Radel A® [69]	0,83	0,13	4,2	0,13	9,8	6,4	32,3	2,3	75,4
Полиимид Matrimid® [70]	2,41	0,30	12,3	0,34	31,6	8,0	36	2,6	92,9
Полиэфиримид Ultem® [71]	6	3	7	3	16	2,0	2,3	2,3	5,3
Полиэфиримид Extem® [72]	0,81	0,13	3,28	0,13	-	6,2	25,2	-	-
Сополиэфиримид Siltem® [71]	8	4	34	10	19	2,0	3,4	0,6	1,9

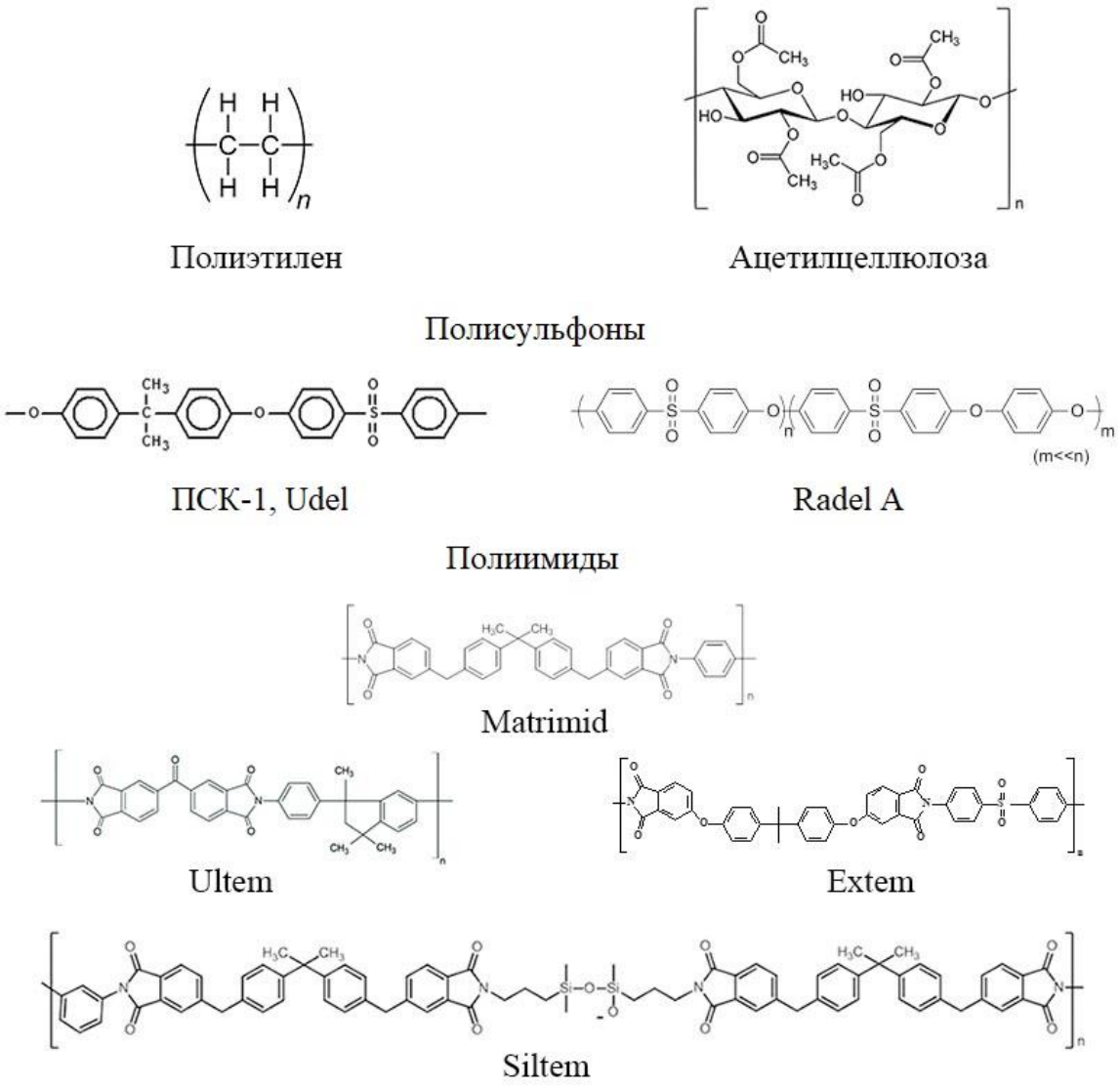


Рис. 7. Структурные формулы полимеров, используемых в мембранах.

Полиимиды являются перспективными мембранными материалами и используются, в том числе и в качестве полимерных мембран для выделения кислорода, углекислого газа, водорода и азота [70-73]. Среди полиимидов стоит отметить ароматические полиимиды, которые обладают хорошими пленкообразующими свойствами, высокой селективностью, а также химически и термически стабильны [74]. Газотранспортные свойства неразрывно связаны со структурой полимера, которая определяется в первую очередь исходным диангидридным фрагментом. Эти участки формируют упорядоченные слои паркетного типа благодаря взаимодействиям Ван-дер-

Ваальса. Эта плотная упаковка приводит к повышению плотности и термической стабильности полимера.

Если в диангидриде присутствует шарнирный атом, вокруг которого возможен поворот фталоимидных циклов, то полимерная цепь становится более гибкой и конформационно свободной [74]. Это приводит к уменьшению проницаемости и увеличению селективности газоразделения, что повышает эффективность композиционных мембран. Существуют многочисленные способы улучшения газотранспортных характеристик полиимидов: введение мостиковых групп в основную цепь, введение боковых заместителей, цис-/транс-изомерия C=C связей, изо-/синдио-изомерия в полиолефинах, сополимеризация. Добавление гибких мостиков, таких как эфирная группа (-O-) [75], или кремнийорганических фрагментов [71] способствуют повышению гибкости и желаемым изменениям газоразделительных свойств полиимидов. Напротив, сульфоновый фрагмент делает полимерную цепь более жесткой, однако в сочетании с азотом имидного цикла увеличивает способность мембраны сорбировать диоксид углерода [76]. Данное свойство может быть полезно при получении композиционных мембран для выделения CO_2 из смесей.

Другим распространенным классом полимеров, подходящих для изготовления композиционных мембран, являются полисульфоны [68-69, 77-78]. Характерная черта этой группы полимеров – сульфоновая группа. Полисульфоны являются очень устойчивыми соединениями и способны выдерживать температуры до 500 ^{o}C. Кроме того, полисульфоны обладают высокими давлениями пластификации [77], что делает их более эффективными материалами, чем ацетат целлюлозы. Жесткая структура полисульфонов обеспечивает меньшую проницаемость по сравнению с полиимидами, однако может ограничить сопряжение полимера с наполнителем. Установлено, что увеличение количества сульфоновых групп в полимерной цепи снижает проницаемость и повышает

селективность, а также увеличивает способность сорбировать диоксид углерода за счет взаимодействий сульфонов и диполей CO_2 [76].

Перспективным материалом для композиционных мембран является и полиэтилен [78]. Преимущества полиэтилена – хорошие термомеханические свойства, перерабатываемость и низкая стоимость. Однако, в отличие от полиэфиримидов и полисульфонов, этот полимер обладает не аморфной, а кристаллической структурой, поэтому его газопроницаемость очень низкая. Чем выше кристалличность и, соответственно, плотность полимера, тем менее проницаемым он является [79]. По этой причине в настоящее время полиэтиленовые мембраны используются преимущественно для микрофильтрации и насыщения крови кислородом [80-81] и практически не рассматриваются для газоразделения. Однако в композиционной мембране низкая проницаемость полимерной матрицы может обеспечить высокую селективность за счет более медленного прохождения газа и увеличения его контактов с частицами наполнителя. Полиэтилен нерастворим, поэтому для изготовления мембран на его основе не подходит метод инверсии фаз. Следовательно, при их получении не требуется удаление растворителя, который затрудняет транспорт газа и загрязняет окружающую среду.

Вышеперечисленные полимеры в композиционном материале выступают в роли матрицы, которая задает его морфологию и обеспечивает механическую прочность. В свою очередь, селективное разделение газов происходит за счет дисперсных сорбентов, добавленных в качестве наполнителя. Далее будут рассмотрены два класса наполнителей, подходящих для различных газоразделительных задач.

2.3. Металл-органические координационные полимеры (МОКП)

2.3.1. Общая характеристика МОКП

В конце XX века был получен новый класс материалов, которые представляют собой структуры, состоящие из катионов многовалентных металлов, связанных полидентатными органическими лигандами – линкерами [82]. В литературе существует множество названий подобных соединений, такие как пористые координационные полимеры (Porous Coordination Polymers) [82], пористые координационные сети (англ. Porous Coordination Networks) [47]. Наиболее распространенным и всеобъемлющим является термин «металл-органические координационные полимеры» (МОКП, англ. Metal-Organic Frameworks, MOFs), который используется в данной работе. Стоит подчеркнуть, что МОКП не относятся к металлоорганическим соединениям, в которых присутствуют связи металл – углерод [83]. Катионы металла в металл-органических координационных полимерах соединены с органическими линкерами через карбоксильные группы или атомы азота [84].

МОКП – решетчатые каркасы, в узлах которых расположены ионы металлов или неорганические кластеры, соединенные жесткими органическими мостиками. Наиболее часто в них используются двух- и трёхвалентные катионы металлов: цинка, меди (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), хрома (III), алюминия, железа (III). В качестве органических лигандов обычно применяют карбоновые кислоты (такие как терефталевая и тримезиновая) или азотсодержащие соединения (имидазол) [85]. Благодаря разнообразию и возможности комбинации различных металлов и лигандов за два десятилетия было получено множество различных МОКП. На настоящий момент синтезировано более 20000 металл-органических структур, и число сочетаний металлов и линкеров потенциально бесконечно [86].

МОКП образуют различные одно- (1D), двух- (2D) и трехмерные (3D) пространственные структуры (рис. 8). Для 3D-структур характерны кристалличность, пористость и сильное взаимодействие «металл-лиганд».

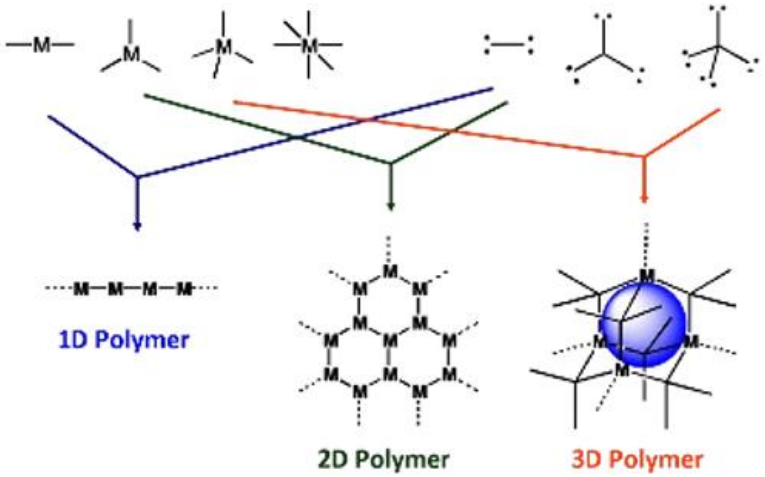


Рис. 8. 1D, 2D и 3D-структуры металл-органических координационных полимеров [84].

Большинство известных МОКП характеризуется высокой пористостью. Согласно номенклатуре ИЮПАК, пористые материалы классифицируются по размеру пор на:

1. микропористые (линейный размер сечения пор менее 2 нм);
2. мезопористые (от 2 до 50 нм);
3. макропористые (больше 50 нм).

МОКП чаще всего являются микропористыми, однако существуют и мезопористые материалы этого класса. Для описания структуры МОКП используется термин «вторичная структурная единица» (англ. SBU – Secondary Building Unit) [84, 87]. Данное понятие исходно использовалось для описания основных фрагментов цеолитов. В случае МОКП вторичные структурные единицы – простые геометрические фигуры, отражающие структуру координационных сфер или кластеров ионов металла, которые связаны

органическими линкерами. Примеры вторичных структур приведены на рис. 9. Подобный подход позволяет систематизировать множество различных полученных структур МОКП.

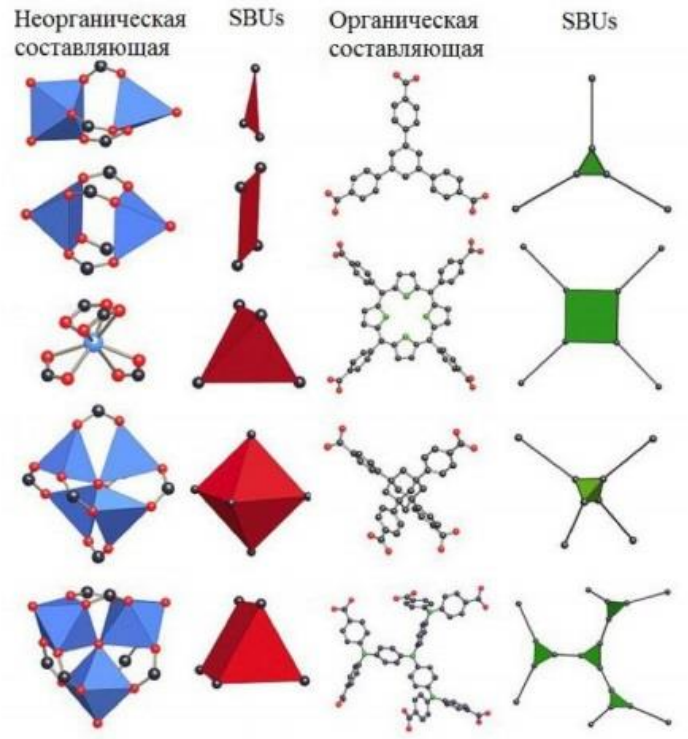


Рис. 9. Примеры вторичных структурных единиц (SBUs) в карбоксилатных МОКП [84].

Металл-органические координационные полимеры – высококристаллические соединения. Благодаря большой пористости МОКП имеют высокую площадь поверхности. Рекордные значения удельной поверхности достигают 6000 $м^2/г$ по данным, полученным методом БЭТ [45]. Существует ряд МОКП, для которых удельная поверхность варьируется от 2000 до 4000 $м^2/г$, что выше удельной поверхности цеолитов (до ~725 м/г) и сопоставимо со значениями для активированных углеродных материалов (~2000 $м^2/г$) [88]. Необходимо отметить, что значения удельной поверхности микропористых материалов, рассчитанные методом БЭТ, являются формальными и служат для сравнения различных МОКП. Согласно модели БЭТ, поверхность сорбента

энергетически однородна, следовательно, наличие микропор не учитывается. Адсорбция в микропорах осуществляется не только за счет покрытия их стенок – вещество может заполнить их в объеме.

Поры МОКП однородно распределены по размеру, что является преимуществом для сорбентов. Эти полости могут быть треугольной, квадратной или прямоугольной формы [87]. Разнообразная геометрия обеспечивает высокую селективность сорбции газов и придает МОКП каталитические свойства. Кроме того, поры металл-органических координационных полимеров не имеют стенок. Важной особенностью МОКП является перманентность пор – каркасная структура сохраняется после удаления гостевых молекул посредством термовакуумной обработки [89-90]. Подобное свойство обусловлено сильным взаимодействием металл – лиганд.

Основная цель при синтезе металл-органических соединений – создание условий реакции, в которых *in situ* образуются неорганические вторичные структурные единицы необходимой конфигурации. Затем сочетание полученных единиц с жесткими органическими линкерами приводит к образованию каркаса с заданной структурой [91]. Наиболее распространенным способом синтеза металл-органических координационных полимеров является сольвотермальный метод. Соли металлов (обычно нитраты или ацетаты) смешивают с органическими соединениями (как правило, карбоновыми кислотами или гетероциклическими соединениями). Реакция проводится в растворителе или смеси растворителей. Гидротермальный метод – частный случай сольвотермального, когда в качестве растворителя используется вода. Из органических растворителей чаще всего применяются ацетонитрил, N,N’-диалкилформамиды и диметилсульфоксид. Выбор растворителя зависит от его способности растворить органическое соединение, служащее линкером. Для синтеза МОКП не нужны дополнительные структурообразующие агенты, как при получении цеолитов. На реакцию влияют такие условия, как концентрация

исходных веществ, температура, время и скорость нагрева и охлаждения, растворитель, кислотность среды [92]. Так как неорганические кластеры и органические линкеры формируются *in situ*, строгое соблюдение необходимых условий очень важно. Обычно реакционная смесь нагревается до 80–220^{o}C при повышенном давлении. Полученные гидро- (сольво-)термальным методом МОКП обладают высокой степенью кристалличности, однако этот способ синтеза сравнительно медленный: процесс занимает до нескольких дней [93-94]. Существуют и другие методы синтеза МОКП: ионно-термальный, ультразвуковой, электрохимический, механохимический, микроволновой, RT-метод и метод медленной диффузии [95].

Благодаря высокой сорбционной способности, рассматривается множество способов потенциального применения металл-органических координационных полимеров. В частности, их предлагается использовать в качестве неподвижной фазы в жидкостной и газовой хроматографии [96]. Также исследовались возможности применения МОКП в катализе (в роли катализатора или носителя) [97-101], микроэлектронике [102] и для доставки лекарственных средств [103-104]. Некоторые металл-органические координационные полимеры на основе цинка, кадмия и редкоземельных элементов обладают люминесцентными свойствами, благодаря которым могут быть использованы в качестве сенсоров [98, 105-106]. Однако наиболее исследованным и перспективным остается применение выдающихся адсорбционных свойств МОКП для хранения и разделения различных газов [89].

2.3.2. Газосорбционные свойства МОКП

Благодаря свойствам каркаса МОКП обладают феноменальной сорбционной способностью. Их пористость и удельная поверхность превышают таковые у цеолитов, углеродных и кремниевых материалов [2, 45]. Самым главным преимуществом металл-

органических координационных полимеров перед традиционными адсорбентами является возможность целенаправленного синтеза материалов с требуемым размером пор, способных селективно сорбировать молекулы определенной природы и размеров.

Различают полную $q_{\text{полн}}$ и избыточную $q_{\text{изб}}$ сорбционную емкость [107]. Полная (общая) адсорбция является суммой адсорбции газа на поверхности (избыточной адсорбции Гиббса) и в порах сорбента:

$$q_{\text{полн}} = q_{\text{изб}} + \rho_{\text{газа}} \cdot V_{\text{пор}} \quad (15)$$

$\rho_{\text{газа}}$ – плотность газа;

$V_{\text{пор}}$ – удельный объем пор.

Значения избыточной сорбционной емкости наиболее точно характеризуют газосорбционные свойства материала, так как они определяются взаимодействием адсорбата с поверхностью адсорбента. Процесс адсорбции зависит от размеров молекул газа и пор МОКП. Если размер молекулы газа больше, чем полости в каркасе, то адсорбция затруднена. Если размер поры больше, чем молекулы газа, то сорбция зависит в большей степени от специфики взаимодействия конкретного газа с поверхностью конкретного сорбента. Этот случай характерен для мезопористых МОКП. Если же размер адсорбируемых молекул сопоставим с размером пор в каркасе, то важную роль играют как различия в размерах, так и природа газа и каркаса МОКП. При селективной адсорбции таких пар газов, как кислород/азот и диоксид углерода/метан, существенную роль играет природа этих газов, поскольку размеры их молекул близки. Результаты исследования сорбционной способности МОКП различной природы приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Избыточная сорбционная емкость МОКП по отношению к различным газам.

МОКП	Избыточная сорбционная емкость, ммоль/г				T, °C	*p*, атм	Источники
	N_2	H_2	CO_2	CH_4			
MOF-5	0,01	2,5	22	10	-196 (H_2), 25 (прочие)	1 (N_2, H_2), 44 (CO_2), 101 (CH_4)	[108-109]
MIL-101	0,1	30	40	13	-196 (H_2), 30 (прочие)	1 (N_2), 51 (H_2, CO_2), 61 (CH_4)	[110-111]
ZIF-8	2	1,4	7	4	20	20	[112]
HKUST-1 (Cu-BTC)	0,31	2,1	7	8	30	1 (N_2), 25 (H_2, CO_2, CH_4)	[113-115]

Согласно данным, представленным в Таблице 2, МОКП наилучшим образом проявляют себя в адсорбции диоксида углерода. Следовательно, они являются перспективными материалами для выделения CO_2 из газовых смесей. Наиболее эффективны МОКП при относительно невысоких давлениях (20-60 атм) и температурах около комнатной.

Среди рассмотренных соединений следует выделить два: оксотерефталат хрома (III) MIL-101 и метилимидазолят цинка ZIF-8. Оба этих МОКП обладают высокой сорбционной способностью по отношению к CO_2, а также являются механически и термически устойчивыми [116-117].

2.3.3. Строение МОКП MIL-101 и ZIF-8

MIL-101 (полное название Cr-MIL-101) – мезопористый оксотерефталат хрома (III) [111] с химической формулой $Cr_3(O)(H_2O)_2X(bdc)_3$ (bdc – 1,4-бензолдикарбоксилат $C_6H_4(COO)_2$; X = F, OH). MIL-101 состоит из тримерных октаэдрических кластеров хрома (III), соединенных между собой посредством терефталат-ионов, образуя супертетраэдры, в вершинах которого находятся кластеры хрома, а ребра состоят из органических линкеров.

Эти супертетраэдры соединяются друг с другом вершинами в 3D-структуру с топологией цеолита MTN [118], что показано на рис. 10:

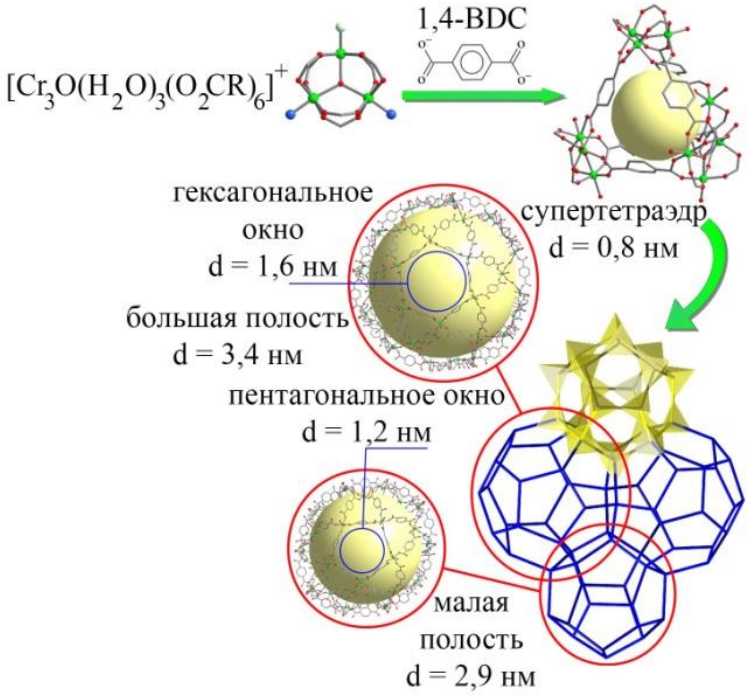


Рис. 10. Структура металл-органического координационного полимера MIL-101.

ZIF-8 – микропористый цеолитоподобный метилимидазолят цинка с химической формулой $Zn(C_3H_3N_2)_2$. Каркас ZIF-8 обладает топологией цеолитного минерала содалита [117]. Углы «цинк – метилимидазол – цинк» равняются 145^o аналогично углам «кремний – кислород – кремний» в этом цеолите. Однако, в отличие от содалита, не имеющего свободных полостей, структура ZIF-8 содержит поры диаметром 11,6 Å, в которых присутствуют гексагональные окна диаметром 3,4 Å [119]. Атом цинка и 4 атома азота образуют тетраэдры ZnN_4, соединенные метилимидазолятными циклами. Элементарные ячейки, состоящие из тетраэдров и линкеров, образуют простую кубическую кладку. Каждая ячейка соприкасается с 6 соседними через тетрагональные окна (рис. 11).

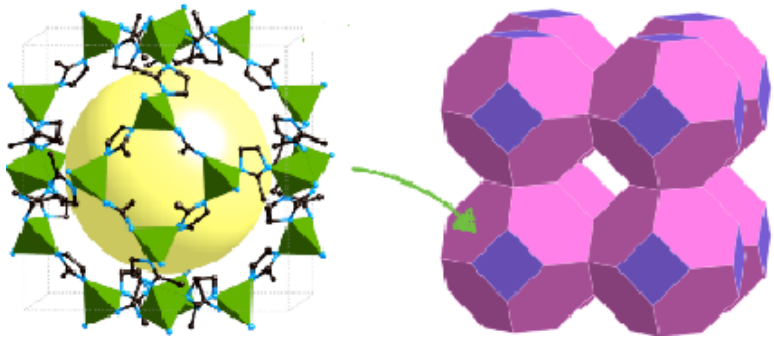


Рис. 11. Структура каркаса ZIF-8. Слева: элементарная ячейка, включающая пору диаметром 11,6 Å (желтая) и гексагональные окна диаметром 3,4 Å. Справа: каркас из 8 элементарных ячеек [119].

Следует отметить, что, помимо размеров и формы пор, вышеприведенные МОКП существенно различаются и сродством к воде. Терефталатные группы делают поверхность MIL-101 гидрофильной, а благодаря имидазолятным группам ZIF-8 является гидрофобным. Эти различия в свойствах делают MIL-101 и ZIF-8 интересными объектами для сравнительного исследования взаимодействия с полимерами в композиционных мембранах.

2.3.4. МОКП в композиционных мембранах

Применение МОКП в качестве материалов для газоразделения в чистом виде затруднено по причине их низкой механической прочности. Поэтому рассматривается использование металл-органических координационных полимеров в мембранной технологии, где они могут применяться так же, как цеолиты, и к ним применимы те же методы обработки: кристаллизация (засеивание) и нагревание микроволнами. Существует множество методов получения тонких мембранных пленок из МОКП: прямой рост, послойный рост, вторичный рост, осаждение из раствора, электроформование и микроволновой синтез [120-121]. Металл-органические координационные полимеры обладают важными преимуществами перед цеолитами: МОКП легче синтезировать, и они

менее хрупкие, а возможность получить множество различных структур с заданными порами позволяет селективно разделять газы. Однако у МОКП как мембранного материала есть тот же недостаток, что у цеолитов: полученные из них мембраны обладают неоднородной структурой и, как следствие, низкой механической прочностью.

На данный момент существует около 29 различных типов мембран на основе МОКП [45]. В большинстве из них используются такие материалы, как MOF-5, HKUST-1, ZIF-8 и ZIF-90. Полученные тонкие мембранные пленки для разделения CO_2 и CH_4 обладают невысокой проницаемостью и селективностью: максимальные полученные значения составляют всего ~10^3 Баррер и 2-8, соответственно [45, 122-123]. Более высокие результаты демонстрируют материалы для выделения водорода и пропана: их селективность составляет ~550 при проницаемости по отношению к H_2, близкой к $3 \cdot 10^3$ Баррер [124]. Низкая проницаемость и селективность большинства мембран, состоящих из МОКП, предположительно связана с использованием неподходящих МОКП, неподходящей ориентации кристаллов в пленке и наличием дефектов. Кроме того, свойства материалов, полученных различными научными группами, значительно различаются, даже если были измерены в одинаковых условиях. Это означает, что проницаемость и селективность сильно зависит от способа формования и активации тонких пленок из МОКП.

Поскольку большинство подобных мембран является ломкими и хрупкими, возможность использовать МОКП в качестве наполнителей в композиционных мембранных материалах выглядит более перспективной. Металл-органические координационные полимеры имеют преимущество перед цеолитами за счет наличия линкеров, способных обеспечить сопряжение с функциональными группами полимерной матрицы [125]. Структуры МОКП весьма разнообразны, и возможно получение пор контролируемого размера для высокоселективного разделения газов. МОКП обладают

более высоким объемом пор, чем цеолиты, и более низкой плотностью, поэтому являются более проницаемыми для газов. Кроме того, композиционные мембраны более экономически выгодны, чем тонкие пленки, поскольку дорогая подложка не требуется для их стабилизации.

Первая композиционная мембрана, содержащая МОКП, была получена в 2004 году [126]. Она состояла из поли-3-ацетоксиэтилтиофена и МОКП Cu(II)BPDC-TED (бифенил-дикарбоксилат-триэтилендиамина меди (II)). С тех пор было получено множество композиционных мембранных материалов из различных полимеров и МОКП. Наиболее часто использовались такие наполнители, как ZIF-8 и HKUST-1 [127-129]. Газотранспортные свойства различных композиционных мембран систематизированы в Таблице 3. Как видно из приведенных данных, группы исследователей получали мембраны с разной концентрацией наполнителя и при различных условиях. Сухо-мокрое формование позволяет получить пленки с более высокой проницаемостью, чем сухое, однако подобные материалы не всегда являются более селективными. При этом значительные улучшения газотранспортных характеристик (на несколько порядков) достигались при высоких концентрациях МОКП (~30 мас. %).

Однако селективность мембран, содержащих МОКП, обычно ненамного превосходит селективность исходного полимера (Таблица 1) При подобном незначительном повышении селективности проницаемость обычно возрастает за счет повышения пористости конечного материала, а не газосорбционных свойств наполнителя [125]. Следовательно, при получении композиционной мембраны необходим тщательный подбор концентрации МОКП. Чтобы достичь оптимальных газоразделительных характеристик необходимо хорошее сопряжение наполнителя в полимерной матрице, а при высоких концентрациях МОКП возможна агломерация частиц сорбента, которая приводит к образованию нежелательных дефектов и возрастанию проницаемости при

снижении селективности. Одно из возможных решений этой проблемы – постсинтетическая обработка полученных мембран [130].

Таблица 3. Газотранспортные свойства композиционных мембранных материалов на основе МОКП.

МОКП	Полимер	Содержание наполнителя, мас. %	Метод	Газ	Δp, атм	T, °C	P,Баррер	$\alpha_{CO2/CH4}$	Ссылка
HKUST-1	ПИ Matrimid	5	Сухо-мокрый	He	6	25	774000	74	[130]
				H_2	6	25	437000		
				CO_2	6	25	324000		
				N_2	6	25	8500		
				CH_4	6	25	4400		
	ПСФ Udel	10	Сухой	H_2	-	-	15	8,3	[131]
				CO_2	-	-	7,5		
				N_2	-	-	0,9		
				CH_4	-	-	1		
	ПЭИ Ultem	35	Сухой	CO_2	3,6	35	4,13	34,4	[132]
				N_2	3,6	35	0,13		
				CH_4	3,6	35	0,12		
Cr-MIL-101	ПСФ Udel	16	Сухой	O_2	3	30	2,90	4,8 (O_2/N_2)	[15]
				N_2	3	30	0,60		
		24	Сухой	O_2	3	30	6,03	5,5 (O_2/N_2)	
				N_2	3	30	1,10		
MOF-5	ПИ Matrimid	30	Сухой	H_2	2,02	35	53,8	44,9	[133]
				CO_2	2,02	35	20,2		
				N_2	2,02	35	0,52		
				CH_4	2,02	35	0,45		
ZIF-8	ПИ Matrimid	30	Сухой	H_2	4	22	112,06	24,8; 96,6 (H_2/CH_4)	[135]
				CO_2	4	22	28,72		
				N_2	4	22	1,68		
				CH_4	4	22	1,16		
	ПИ Matrimid	30	Сухо-мокрый	CO_2	10	35	2250000	20,5	[129]
	ПСФ Udel	30	Сухой	CO_2	3,5	35	25	?	[135]
	ПЭИ Ultem	17	Сухо-мокрый	CO_2	6,89	35	26000000	36,1	[136]
				N_2	6,89	35	720000		

2.4. Гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС)

2.4.1. Общая характеристика гидридообразующих ИМС

Водород – эффективный и экологически чистый энергоноситель [137-138], и выделение этого газа из смесей является перспективным направлением мембранной

технологии. Уникальной селективностью по отношению к водороду обладают гидридообразующие металлы, проницаемость которых для других газов является очень низкой. Перенос водорода начинается с диссоциации молекул H_2 на атомы на поверхности металла, которые впоследствии диффундируют в объеме мембраны с последующей рекомбинацией и десорбцией [139]. Однако непосредственное использование гидридообразующих металлов в мембранных технологиях представляется невозможным, поскольку при образовании твердого раствора с атомарным водородом их механические свойства значительно ухудшаются, что называется водородным охрупчиванием. Исключением является ряд сплавов на основе палладия [140], но их применение сильно ограничено по причине очень высокой стоимости и устойчивости только при высоких температурах.

Вышеперечисленные проблемы могут быть решены с помощью композиционных мембран, в которых гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС) встроены в полимерную матрицу. Преимущества интерметаллидов – высокоселективная абсорбция водорода при низких давлениях и температурах, близких к комнатной, а также относительная экономическая доступность [141-142].

Гидридообразующие ИМС являются стехиометрическими соединениями двух металлов с общей формулой A_mB_n, где m и n – целые числа [142]. Известны интерметаллиды с различной стехиометрией: AB_5, A_2B_7, AB_3, AB_2, AB. Элемент A обладает более высоким сродством к водороду, чем элемент B, что обеспечивает обратимое образование гидрида $A_mB_nH_x$ при невысоких температурах.

Существует множество гидридообразующих ИМС на основе редкоземельных элементов, титана, циркония, магния, кальция и других металлов [143]. В настоящее время известно более 1500 соединений различной природы, свойства которых собраны в

базах данных [144-145]. Среди нтерметаллидов, содержащих редкоземельные элементы, наиболее известны сплавы $LaNi_5$ типа [141-143]. После открытия гидридообразующей способности $LaNi_5$ в 1970 году начался настоящий прорыв в исследованиях гидридообразующих ИМС [146]. Последующий всплеск исследований привел к широкому использованию никель-металлгидридных (Ni-MH) аккумуляторов и развитию технологий для хранения водорода.

2.4.2. Теоретические основы абсорбции водорода гидридообразующими ИМС

Обычно *p–C–T* параметры (давление – состав – температура) гидридообразующих ИМС описываются с помощью изотермы абсорбции-десорбции [141], типичный вид которой представлен на рис. 12. На оси абсцисс откладывается отношение количества атомов водорода к атомам металла (Н/ИМС), а на оси ординат – равновесное давление.

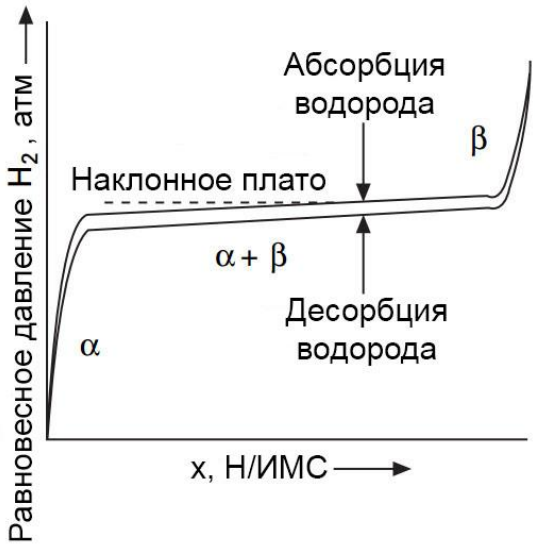


Рис. 12. Общий вид изотермы абсорбции-десорбции водорода интерметаллическими соединениями [141].

При невысоком содержании водорода образуется α-фаза – разбавленный твердый раствор в металле [147]. На этом участке изотермы абсорбция водорода подчиняется закону Сивертса:

$$\text{Н/ИМС} = k\sqrt{p} \quad (16)$$

k – коэффициент, зависящий от температуры, p – равновесное давление водорода [Па].

При превышении некоторой предельной концентрации водорода в α-растворе в системе происходит фазовый переход с образованием гидридной фазы, обычно обозначаемой как β. Этому фазовому переходу на изотерме соответствует участок плато. Дальнейшее повышение давления отвечает растворению водорода в β-фазе.

Водородсорбционная способность ИМС может быть выражена разными способами. Обратимая сорбционная емкость соответствует ширине плато, а максимальная – верхней границе β-области. Доступная на практике сорбционная емкость обычно расположена в интервале между обратимой и максимальной [148]. Следует отметить, что десорбции водорода соответствуют более низкие давления, чем абсорбции (рис. 12). Это явление называется гистерезисом и характерно для всех фазовых переходов первого рода, где происходит скачкообразное изменение первых производных энергии Гиббса.

При повышении температуры T равновесные давления абсорбции и десорбции p возрастают. Эти величины связаны посредством уравнения Вант-Гоффа [147]:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (17)$$

ΔH – энтальпия абсорбции или десорбции водорода [кДж/моль], ΔS – энтропия абсорбции или десорбции водорода [Дж/(моль · К)], R – универсальная газовая постоянная [Дж/(моль · К).

На основании изотерм, полученных при разных температурах, строится зависимость ln p от $1/T$, которая подчиняется уравнению Вант-Гоффа (рис. 13).

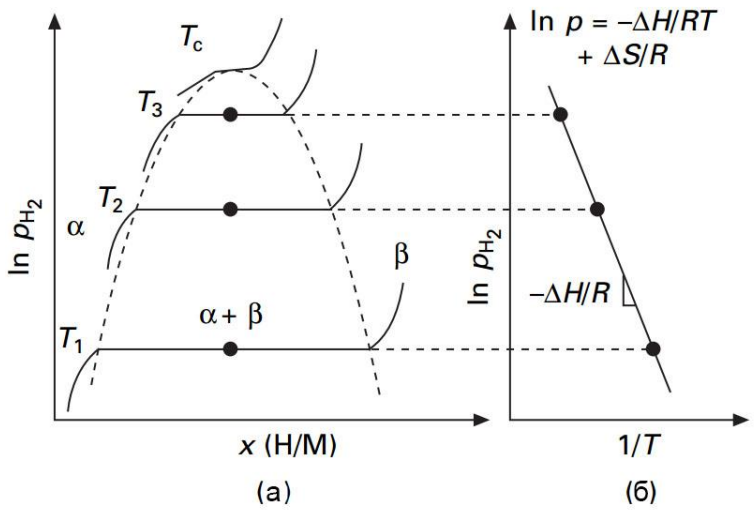


Рис. 13. Влияние температуры на равновесное давление перехода от α- к β-фазе в системе водород – гидридообразующее ИМС (а) и соответствующие точки на зависимости Вант-Гоффа (б) [141].

По уравнению Вант-Гоффа могут быть рассчитаны стандартные термодинамические параметры гидрирования (или дегидрирования, если рассматриваются изотермы десорбции) ΔH^0 и ΔS^0. Эти величины очень важны для применения гидридообразующих ИМС при различных условиях. Поскольку реакция гидрирования является экзотермической, ее энтальпия отрицательна. Напротив, дегидрирование – эндотермический процесс, следовательно, его термодинамические характеристики положительные.

Следует отметить, что максимальная водородсорбционная способность подобных соединений может быть достигнута только после предварительной обработки посредством гидрирования-дегидрирования [147]. При воздействии водорода происходит измельчение частиц ИМС, что приводит к увеличению площади реакционной поверхности. Кроме того, изменяются кристаллическая структура и микроструктура сплава: многократно увеличивается протяженность межкристаллитных границ, снижается размер кристаллитов и повышается концентрация микронапряжений, то есть суммарно

возрастает концентрация дефектов в кристаллической решетке вещества. Легкость проведения первого цикла гидрирования-дегидрирования зависит от наличия на поверхности оксидных пленок и центров диссоциации молекулярного водорода.

2.4.3. Гидридообразующее ИМС $LaNi_5$

$LaNi_5$ является типичным представителем гидридообразующих ИМС класса AB_5 [142, 149]. Данное соединение образует гидрид $LaNi_5H_6$ при комнатной температуре и давлениях, немного превышающих атмосферное (от 1,6 атм). Это содержание водорода соответствует 1,38 мас. %. Гидрид легко разлагается при небольшом повышении температуры или при понижении давления с образованием исходного ИМС и водорода. В единице объема $LaNi_5$ содержится в 1,5 раза больше атомов водорода, чем в жидком водороде. При комнатной температуре интерметаллид насыщается водородом менее, чем за 10 мин, причем большая часть газа абсорбируется за первые 3-5 мин. Как и другие ИМС состава AB_5, $LaNi_5$ обладает высокими плотностью хранения водорода, устойчивостью к примесям газов и многократным циклам гидрирования-дегидрирования [150].

Структура $LaNi_5$ представлена на рис. 14. Кристаллическая решетка этого ИМС относится к пространственной группе P6/mmm гексагональной сингонии. В элементарной ячейке содержится 12 тетраэдрических и 12 октаэдрических междоузлий. Однако вследствие стерических затруднений всего 9 из 24 позиций могут быть заполнены водородом. Следовательно, предельный теоретический состав гидрида $LaNi_5$ имеет формулу $LaNi_5H_9$. На практике был получен гидрид с максимальным составом $LaNi_5H_{8,35}$ при давлении 1690 атм [151].

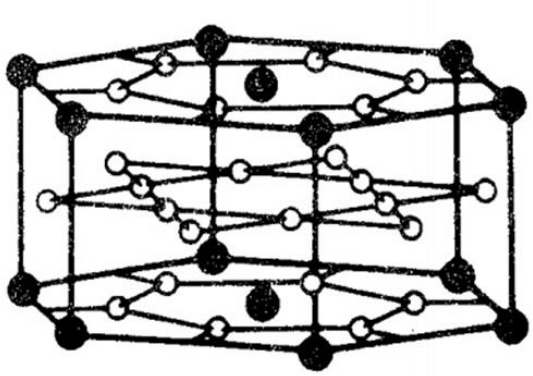


Рис. 14. Структура $LaNi_5$ [148]. Черные круги – атомы лантана, белые круги – атомы никеля.

Предварительное гидрирование $LaNi_5$ для достижения максимальной водородсорбционной способности происходит при комнатной температуре. Первый цикл гидрирования-дегидрирования обычно проводят при высоких давлениях водорода. После него образуется мелкодисперсный пирофорный порошок, который самовозгорается на воздухе. Легкая предварительная обработка и пирофорность означают, что на поверхности $LaNi_5$ не образуется сплошных непроницаемых оксидных пленок. Следовательно, этот сплав устойчив к воздействию небольших примесей кислорода и воды [152]. Напротив, оксид углерода отравляет интерметаллид, и его регенерация возможна при нагревании до 100 ^{o}C и дальнейшем воздействии чистого водорода.

2.4.4. Влияние легирования на водородсорбционные свойства $LaNi_5$

Существует возможность модификации гидридообразующих ИМС посредством введения в кристаллическую решетку других металлов [153-155]. В $LaNi_5$ лантан может быть замещен, полностью или частично, на мишметалл (смесь редкоземельных элементов), церий, празеодим, неодим, иттрий или кальций, а никель – на кобальт, алюминий, марганец, железо, медь, олово или кремний [155-156].

Известно, что легирование оказывает сильное влияние на равновесное давление и состав гидрида в сплавах типа $La_{1-x}A_xNi_{5-y}B_y$ [153-154, 156-158]. Водородсорбционные свойства легированных сплавов $LaNi_5$ типа приведены в Таблице 4. Частичное замещение лантана другим редкоземельным элементом, таким как церий или празеодим, значительно увеличивает равновесное давление десорбции водорода. Напротив, легирование никеля медью, железом, кобальтом, оловом или алюминием в разной степени снижает этот параметр. Во всех случаях легированные сплавы образуют гидриды с меньшим максимальным содержанием водорода, чем исходный $LaNi_5$. Это происходит за счет частичного замещения атомов в кристаллической решетке и изменений окружения лантана и никеля.

Таблица 4. Водородсорбционные свойства легированных ИМС $LaNi_5$ типа.

Гидрид	*T*, К	Давление десорбции, атм	Максимальный состав (Н/ИМС)	Источник
$La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_5$	293	9,7	-	[157]
$La_{0,7}Pr_{0,3}Ni_5$	293	3,9	5,5	[157]
$LaNi_5$	**298**	**1,8**	**6,00**	**[159]**
$LaNi_4Cu$	313	1,2	4,5	[153]
$LaNi_4Fe$	313	1,0	5,0	[153]
$LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$	298	0,5	5,63	[157]
$LaNi_3Co_2$	313	0,4	6,00	[156]
$LaNi_{4,6}Al_{0,4}$	303	0,30	5,87	[154]
$LaNi_{4,6}Al_{0,4}$	313	0,93	5,60	[154]
$LaNi_{4,25}Al_{0,75}$	377	0,024	4,55	[159]

Добавление других металлов приводит к изменениям термодинамических параметров гидридообразующих ИМС. Группа Мендельсона установила линейную зависимость энтальпии образования гидрида от содержания алюминия [154]. При увеличении доли алюминия энтальпия повышается по модулю – следовательно, уменьшается и равновесное давление абсорбции и десорбции водорода. Если предположить, что замещающий металл упорядоченно распределяется по

кристаллической решетке, то энергия связывания водорода активными центрами сплава пропорциональна количеству атомов алюминия.

Установлено, что в случае многих сплавов вида AB_5 и их легированных производных стабильность гидрида зависит от размера кристаллической решетки и, в частности, от объема тетраэдрических пустот [153]. При увеличении объема элементарной ячейки энергия Гиббса образования гидрида линейно понижается, что говорит о повышении его стабильности (Рис. 15).

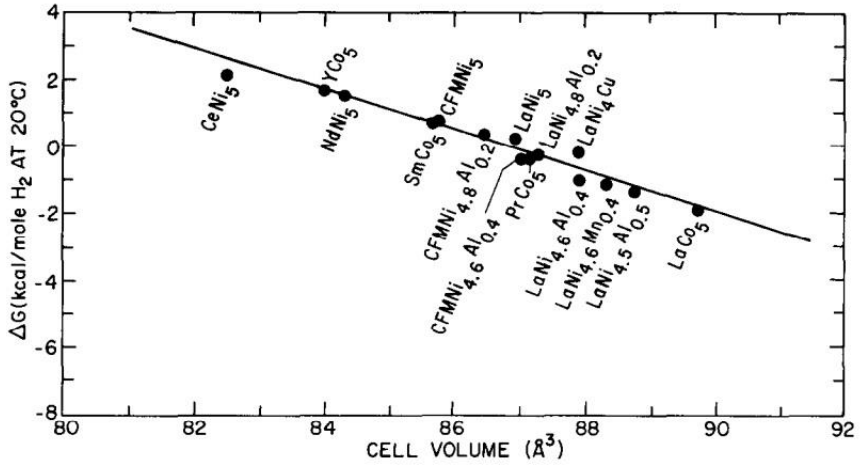


Рис. 15. Зависимость энергии Гиббса образования гидрида интерметаллических соединений от объема элементарной ячейки [153].

Как видно из графика, замещение лантана церием, иттрием, неодимом или самарием уменьшает размер элементарной ячейки и понижает стабильность образующегося гидрида. Следовательно, равновесное давление гидрирования для $CeNi_5$ будет выше, чем для $LaNi_5$. Наоборот, легирование никеля кобальтом, алюминием, марганцем или медью приводит к увеличению объема элементарной ячейки и снижению равновесного давления, что подтверждается данными из Таблицы 4.

Группа Мендельсона также продемонстрировала обратную корреляцию между объемом элементарной ячейки и давлением диссоциации гидрида, а также взаимосвязь этих величин с долей введенного металла (Рис. 16).

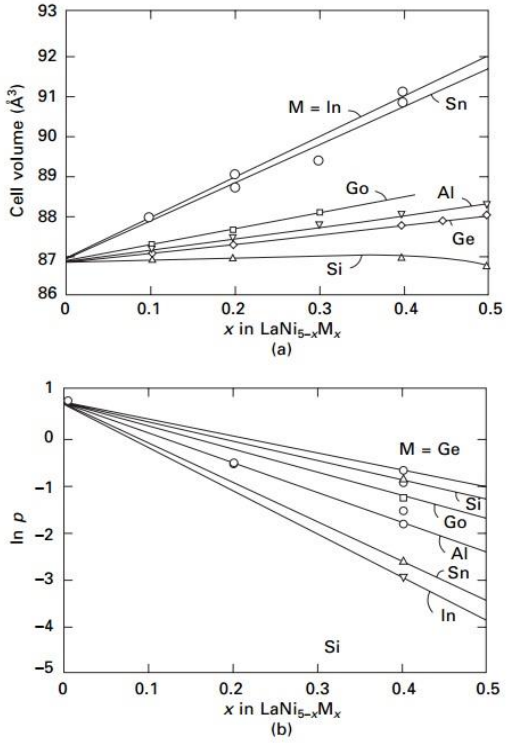


Рис. 16. Влияние содержания примесного металла M на объем элементарной ячейки и давление диссоциации гидрида $LaNi_{5-x}M_x$ [141]. T = 20 °C.

Как видно из Рис. 16, размер кристаллической решетки линейно зависит от содержания третьего компонента в сплаве. $LaNi_{4,6}In_{0,4}$ обладает наибольшим среди приведенных ИМС объемом элементарной ячейки (91 $Å^3$) и самым низким давлением диссоциации, равным 0,055 атм, в то время как $LaNi_{4,6}Si_{0,4}$ с объемом ячейки 86,5 $Å^3$ имеет давление диссоциации, равное 0,45 атм (T = 20 °C).

2.4.5. Металл-полимерные композиты, полученные механоактивацией

На данный момент не проводилось исследований композиционных газоразделительных мембран, содержащих гидридообразующие ИМС, однако

рассматривалось использование металл-полимерных композитов рассматривалось для хранения водорода. Подобные материалы обычно получают с помощью высокоэнергетической механоактивационной обработки в шаровой мельнице [160-163]. Этот метод основан на изменении микроструктуры твердого материала под воздействием механической деформации [164] и активно используется для контролируемой модификации гидридообразующих металлов и сплавов, целью которой является повышение эффективности абсорбции водорода [162].

Исследования механоактивации ИМС установили, что перемалывание частиц металла и ликвидация поверхностного оксидного слоя приводят к значительному повышению скорости гидрирования [165-167]. Однако при безусловном улучшении кинетики процесса воздействие механоактивации на его термодинамику является неоднозначным. В ряде работ установлено заметное снижение максимального содержания водорода и искажение форм изотерм абсорбции-десорбции после длительной (несколько часов) обработки в шаровой мельнице [165-166], причем наиболее значительно ухудшается водородсорбционная способность бинарных ИМС, таких как AB_5 [166-168]. Наиболее вероятно, это снижение сорбционной емкости связано с повышением концентрации микроструктурных дефектов, образованием аморфных областей и интеркаляцией атомов кислорода в кристаллическую решетку в ходе механоактивации.

Важно отметить, что при перемешивании в шаровой мельнице в кристаллической структуре происходит образование ненасыщенных связей и свободных ионов и электронов. Таким образом, в материале накапливается внутренняя энергия, благодаря чему улучшается адгезия металлических частиц [160, 163]. Это обеспечивает уплотнение интерметаллического порошка без связующего при низкой температуре и повышает устойчивость гидридообразующих материалов к повторным циклам гидрирования-дегидрирования.

В работах [160-163] были получены металл-полимерные композиты на основе ИМС $LaNi_5$ типа и таких полимеров, как акрилнитрилбутадиенстирол, полисилоксан, полиэтилен и поливинилпирролидон. Улучшенная адгезия интерметаллида обеспечила его сопряжение с полимером. В изготовленных таким образом материалах сохранялась кристаллическая структура сплава, а полимерное покрытие обеспечивало улучшенные механические свойства и теплопроводность. Для сохранения водородсорбционных свойств интерметаллида в композите необходимо обеспечить доступ для водорода на границе раздела полимерной и металлической фаз. Подобное возможно только при использовании неполярных полимеров, таких как полиэтилен, который практически не взаимодействует с оксидами на поверхности металла [161]. Этот факт подтверждается в работе [162] – в ней на примере композита, содержащего TiFe и политетрафторэтилен, было установлено, что неполярный полимер, обволакивающий частицы металла после механоактивации, защищает их от окисления при сохранении способности абсорбировать водород.

Несмотря на многообещающие открытия в области металл-полимерных композитов, полученных с помощью механической активации, подобный подход пока не применялся к композиционным газоразделительным мембранам, содержащим гидридообразующие ИМС. Механоактивация должна обеспечить адгезию частиц интерметаллида с полимерным связующим, что позволит создавать селективные мембраны для выделения водорода, обладающие высокой механической прочностью.

2.5. Заключение

На основании проведенного анализа литературных данных были подобраны определенные соединения для создания композиционных мембранных материалов. Рассмотрены две группы сорбентов: металл-органические координационные полимеры (МОКП) и гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС). Соединения этих классов являются перспективными наполнителями, однако для их адаптации к мембранным процессам необходима оптимизация методов получения мембран из конкретных компонентов.

Среди МОКП наибольший интерес для нашего исследования представляют MIL-101 и ZIF-8. Оба соединения обладают высокой сорбционной способностью по отношению к диоксиду углерода, а также химической и термической стабильностью. Однако в их строении есть существенные различия: оксотерефталат хрома (III) MIL-101 является мезопористым и гидрофильным, а метилимидазолят цинка ZIF-8 – микропористым и гидрофобным. Такой выбор объектов позволит рассмотреть влияние наполнителей различной природы на структуру и свойства композиционных мембран. В качестве полимерной матрицы для материалов, содержащих МОКП, взяты полиэфиримиды Ultem® и Siltem®. Они содержат эфирные мостики (а Siltem® – и кремнийорганические фрагменты), которые обеспечивают гибкость полимерных цепей и надлежащее сопряжение на границе раздела фаз. Для данных мембран выбран наиболее распространенный метод получения – из дисперсии наполнителя в растворе полимера. Две разновидности этого способа – сухое и сухо-мокрое формование – позволяют изготовить материалы с различной структурой и газотранспортными свойствами.

Гидридообразующие интерметаллические соединения $LaNi_5$ типа предложены в качестве наполнителей в мембранах для выделения водорода. Легирование $LaNi_5$

позволяет получить сплавы, подходящие для газоразделения в разных условиях. Чтобы исследовать взаимодействие частиц ИМС с различными полимерными матрицами, были рассмотрены гибкоцепные полиэфиримиды Ultem®, Extem® и Siltem®, жесткоцепной полисульфон ПСК-1 и полиэтилен – кристаллический полимер с низкой проницаемостью, которая может обеспечить селективный перенос водорода в мембране за счет сорбционных свойств интерметаллида. Получение полиэфиримидных и полисульфоновых мембран может быть осуществлено из дисперсии наполнителя в растворе полимера. Однако этот метод не подходит для нерастворимого полиэтилена, и наиболее эффективный способ изготовления мембран на его основе – термопрессование смеси полимера и наполнителя с последующим охлаждением. Для оптимизации сопряжения между компонентами может быть применена механоактивация в шаровой планетарной мельнице, которая прежде использовалась для получения металл-полимерных композитов для хранения водорода.

Стоит отметить, что на газоразделительные свойства композиционных мембран значительно влияют газосорбционные свойства используемых наполнителей. Поэтому важно исследовать сорбционную способность исходных МОКП и гидридообразующих ИМС и ее изменения в мембранах, связанные с такими факторами, как структурные изменения, воздействия температуры и растворитель.

Таким образом, цель данной работы – разработка методов получения композиционных мембранных материалов, содержащих металл-органические координационные полимеры (МОКП) и гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС), и установление влияния химического состава и условий формования на их газосорбционные и газотранспортные свойства.

3. Экспериментальная часть

3.1. Использованные реагенты

Металл-органические координационные полимеры (МОКП)

Образцы MIL-101 были синтезированы в Институте неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск) по классической гидротермальной методике из нитрата хрома (III), терефталевой кислоты и небольшого количества фтороводородной кислоты [99, 105].

В данной работе использовали коммерческий препарат ZIF-8 – коммерческий препарат Basolite® Z-1200 (Sigma-Aldrich).

Изображения МОКП, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 17.

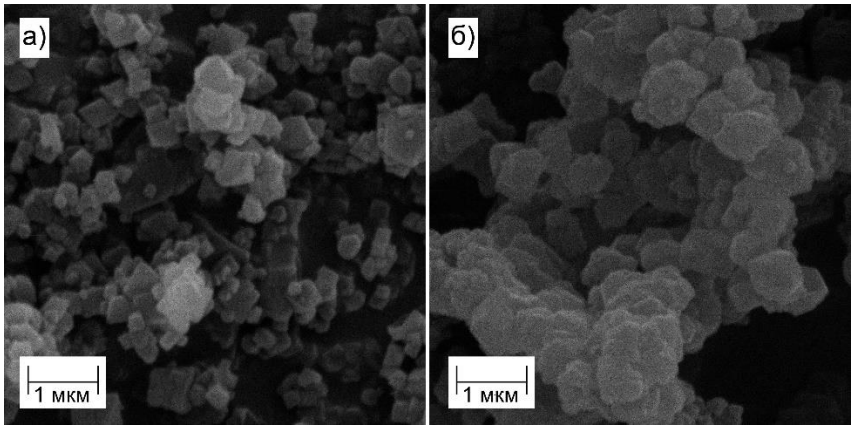


Рис. 17. Изображения СЭМ металл-органических координационных полимеров MIL-101 (а) и ZIF-8 (б).

Гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС)

Образцы бинарного интерметаллида $LaNi_5$ и многокомпонентных сплавов $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$, $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$ (4–20 г) получали сплавлением шихты из исходных компонентов высокой чистоты (≈99,9%) в электродуговой печи с

вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного аргона (1–1,2 атм). Количество металлов брали с 0,5% избытком для компенсации потерь в процессе плавления. Вследствие высокого давления паров марганца расчетное количество этого металла добавляли в виде Ni-Mn лигатуры [169]. Для достижения гомогенности полученные слитки переплавляли 3 раза.

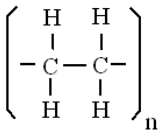
Количественное содержание элементов в легированных ИМС было подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в трех различных точках на поверхности образцов (Таблица 5). Результаты показали соответствие образцов сплавов с заданным составом.

Таблица 5. Исследование состава гидридообразующих ИМС методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ИМС	Элемент	Содержание, ат. %			
		1	2	3	Среднее
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	La	16,0	16,6	16,7	16,4
	Ni	41,3	41,7	41,1	41,4
	Co	39,7	40,0	40,2	40,0
	Mn	2,3	1,7	2,0	2,0
$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	La	16,8	16,7	16,6	16,7
	Ni	80,2	80,0	79,7	80,0
	Al	3,0	3,3	3,7	3,3
$La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$	La	11,4	11,7	11,8	11,6
	Ce	5,0	5,0	5,2	5,1
	Ni	75,6	75,0	75,3	75,3
	Cu	8,0	8,3	8,0	8,0

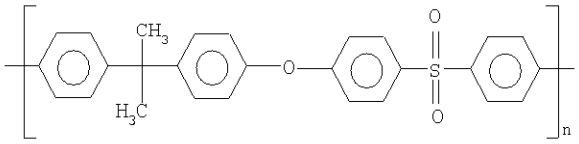
Полимерные связующие

Полиэтилен (ПЭ) низкого давления в виде порошка (Формопласт, ГОСТ 16338-85)



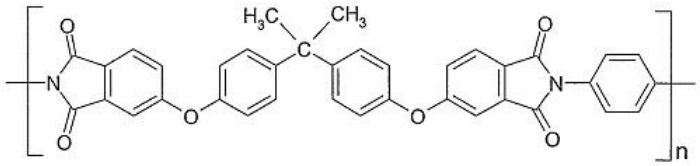
Температура плавления 130 °С, плотность 0,95 г/см^3 [170]

Полисульфон ПСК-1 в виде порошка (Техпром, ТУ 6-05-211-1017-81)



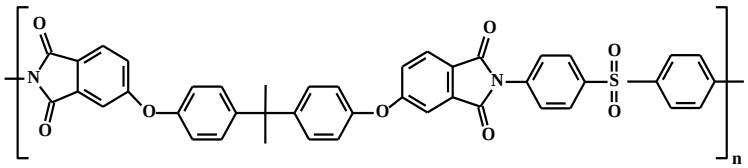
Температура стеклования 180 °С, плотность 1,24 г/см^3 [171]

Полиэфиримид Ultem® в виде гранул (Sabic)



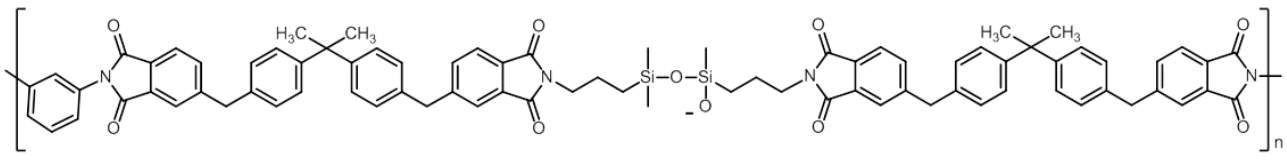
Температура стеклования 217 °С, плотность 1,27 г/см^3 [172]

Полиэфиримид Extem® в виде гранул (Sabic)



Температура стеклования 247 °С, плотность 1,30 г/см^3 [172]

Сополиэфиримид Siltem® в виде гранул (Sabic)



Температура стеклования 148 °С, плотность 1,20 г/см^3 [172]

Амидные растворители: N,N'-диметилформамид (ДМФА), Химстройснаб, х.ч.; N,N'-диметилацетамид (ДМАА), Компонент-реактив, х.ч.; N-метил-2-пирролидон (NMP), Компонент-реактив, х.ч.

Газы: водород H_2 (марка А, чистота 99,9999%); диоксид углерода CO_2 (марка А, чистота 99,999%); метан CH_4 (марка А, чистота 99,999%); гелий He (марка А, чистота 99,999%); азот N_2 (марка А, чистота 99,999%); аргон Ar (марка А, чистота 99,999%).

3.2. Получение композиционных мембран методом инверсии фаз

3.2.1. Приготовление дисперсий наполнителя в растворах полимеров

Растворы полимеров Ultem®, Siltem®, Extem® и ПСК-1 готовили в N-метил-2-пирролидоне (NMP) на механической мешалке.

Были приготовлены растворы полимеров следующих концентраций:

- ПСК-1: 25 мас. %.
- Ultem®: 25 мас. %.
- Extem®: 25 мас. %.
- Siltem®: 22; 22,5; 25; 27,5; 30 мас. %.

Для получения композиционных мембранных материалов, содержащих металл-органические координационные полимеры MIL-101 и ZIF-8, к раствору полимера (18–25 мл) добавляли рассчитанное количество МОКП (0,5 г, концентрация наполнителя в конечной мембране составляла 10 мас. %). Полученную смесь облучали на ультразвуковом генераторе в течение 30 мин.

Перед проведением сорбционных экспериментов и изготовлением композиционных мембран образцы интерметаллических соединений были подвержены трем циклам гидрирования-дегидрирования в автоклаве измерительной системы типа Сивертса (более подробно ее устройство рассмотрено в разделе 3.7). Интерметаллический сплав вакуумировали до давления 10^{-5} атм, после чего подавали водород при давлении 30 атм и комнатной температуре до полного насыщения. Последующее дегидрирование проводили посредством вакуумирования до 10^{-5} атм. Эта процедура позволяет получить дисперсный порошок ИМС с максимально возможной площадью реакционной поверхности.

Для получения композиционных мембранных материалов, содержащих гидридообразующие интерметаллические соединения, смесь рассчитанных количеств раствора полимера (18–20 мл) и активированного ИМС (1 г, концентрация наполнителя в конечной мембране составляла 20 мас. %) перемешивали до однородной консистенции.

3.2.2. Формование мембранных пленок

Мембранные пленки изготавливали на ровной стеклянной поверхности. Полученную смесь раствора полимера и наполнителя равномерно распределяли по подложке с помощью стеклянного аппликатора, после чего проводили формование пленки одним из двух методов.

При сухом формовании заготовки помещали в сушильный шкаф ШСВ-65 и нагревали в течение 3 ч. Температура выдержки зависела от температуры стеклования используемого полимера: для Siltem® она составляла 100 ^{o}C, для ПСК-1 – 150 ^{o}C, а для Ultem® и Extem® – 180 ^{o}C. После нагревания полученные пленки охлаждали до комнатной температуры, помещали в воду для отделения от стеклянной подложки и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

При сухо-мокром формовании заготовки мембран помещали в осадительную ванну с водой, где происходила коагуляция полимера. Пленки выдерживали в воде в течение 1-2 суток, после чего высушивали на воздухе при комнатной температуре.

По аналогичной методике были приготовлены соответствующие полимерные мембраны, не содержащие наполнителя.

3.3. Получение композиционных мембран твердофазным методом

3.3.1. Механоактивация

Перед получением мембран была проведена предварительная механоактивационная обработка исходных компонентов. Расчетные количества порошков полиэтилена и гидридообразующего ИМС, подвергнутого гидрированию-дегидрированию (см. 3.2.), смешали и подвергли механоактивации в шаровом планетарном активаторе АГО-2С. Смесь порошков помещали в механореакторы – металлические стаканы с внутренним керамическим покрытием и мелющими шарами из оксида циркония диаметром 6 мм и общей массой 66 г. Соотношение масс шаров и порошка, помещенных в барабан, составляло 10:1. Механическую активацию порошков проводили в течение 3 мин в атмосфере аргона при давлении 3–5 атм и скорости вращения водила 840 об/мин. Подобная высокоинтенсивная обработка обеспечивает капсулирование частиц интерметаллического соединения в полимерную оболочку, как было продемонстрировано в работе [173]. Все операции с исходными и механоактивированными порошками выполняли в аргоновом боксе MBraun.

3.3.2. Прессование металлополимерных порошков

Механоактивированные порошки с заданным соотношением полимера и ИМС подвергали термопрессованию на вулканизационном прессе АПВМ-904 на воздухе.

Металлополимерный композит равномерно распределяли между металлическими пластинами и прессовали при давлении 20 атм и температуре 155 ^{o}C в течение 1 ч. Полученный компакт охлаждали до комнатной температуры вместе с установкой.

Помимо композиционных материалов, по аналогичной методике были получены соответствующие полимерные мембраны, не содержащие наполнителя.

3.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образцов получали при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Thermo ARL X'TRA с $Cu_{K\alpha}$-излучением (λ = 1,5418 Å, геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор, с углами 2θ в диапазоне от 10 ^{o} до 120 ^{o} со скоростью 0,5 ^{o}/мин). Размер областей когерентного рассеяния (D_{OKP}) и величину среднеквадратичной микродеформации (ε) определяли в программе Phan % методом аппроксимации по ширине пиков на рентгенограммах с помощью функции Коши [174].

Для определения структурных параметров гидридных фаз образцы, насыщенные водородом, были помещены в жидкий азот под давлением, а затем выдержаны на воздухе при той же температуре (77 К) в течение 1-2 ч. Подобная обработка приводит к пассивации поверхности и предотвращает разложение гидрида в течение нескольких часов, чего достаточно для проведения рентгенофазового анализа.

3.5. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Изучение морфологии материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN Vega3 XM (катод из LaB_6, ускоряющее напряжение 20 кВ). Для разных задач использовали детекторы как вторичных, так и отраженных электронов. Чтобы получить микрофотографии хрупкого скола, фрагменты

мембранной пленки замораживали в жидком азоте и разрывали. Поверхность образцов покрывали тонким слоем золота, чтобы обеспечить необходимую электропроводность. Количественный элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments INCA x-act.

3.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термохимические свойства композиционных материалов исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре NETZCH DSC 204 F-1 Phoenix. Проводили нагрев образцов от 20 до 180 ^{o}C со скоростью 10 ^{o}C/мин с продувкой аргоном.

Согласно [175], степень кристалличности полимера определяли из величины теплового эффекта его плавления. Степень кристалличности I (в процентах) определяется как отношение энтальпий плавления исследуемого образца и полностью кристаллического полимера. В случае композиционных материалов при расчете учитывали массовую долю полимера:

$$I = \frac{\Delta H}{(1-x_m)\cdot H_{100}} \cdot 100\% \qquad (19)$$

ΔH – энтальпия плавления исследуемого полимера, H_{100} – энтальпия плавления 100%-кристаллического полимера, x_m – массовая доля наполнителя в композиционном материале.

3.7. Проведение сорбционных экспериментов

Избыточная сорбционная емкость является избытком газа на поверхности по сравнению с его количеством в газовой фазе при таких же объеме, давлении и температуре. Избыточную сорбционную емкость по отношению к диоксиду углерода и метану определяли волюметрическим методом на измерительной системе Сивертса [176]

(рис. 18). Установка условно делится на буферную и реакционную части. Буферная часть представляет собой калиброванный объем, заключенный между вентилями 7 и 10 (при закрытом вентиле 9). В нее подается газ перед началом измерений, и в ней присутствует манометр 1 для измерения исходного давления. Реакционная часть включает в себя автоклав 4 и капилляр, ведущий к вентилю 9.

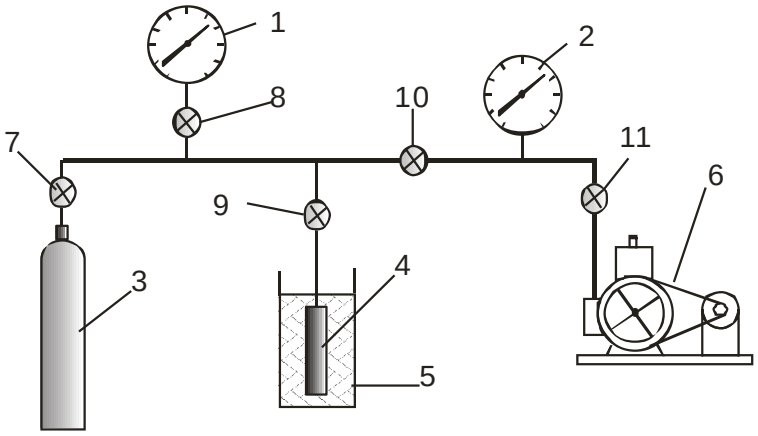


Рис. 18. Схема установки для волюметрических измерений: 1 – манометр, 2 – вакуумметр, 3 – источник газа, 4 – автоклав, 5 – термостат, 6 – насос и вакуумная система, 7-11 – вентили.

Перед определением газосорбционных свойств образцы МОКП и композиционных мембранных материалов массой 0,5–1,5 г помещали в стальной автоклав и вакуумировали до давления $6 \cdot 10^{-6}$ атм при комнатной температуре для удаления гостевых молекул. Далее при давлении 25 атм и комнатной температуре подавали диоксид углерода или метан из баллона.

Количество адсорбированного газа определяли из значений давления, полученных при волюметрических измерениях. Рассчитывали количество молей газа перед проведением эксперимента n_1 и после установления сорбционного равновесия n_2. Разность между полученными значениями количества газа Δn соответствует количеству адсорбированного газа. Для определения избыточной сорбционной емкости объем,

занятый образцом, рассчитывали с помощью калибровки гелием при комнатной температуре, принимая во внимание, что адсорбция гелия твердыми веществами при условиях эксперимента пренебрежимо мала. Значения плотностей газов при различных давлениях и температурах брали из базы данных NIST [177].

Для построения изотер абсорбции водорода навеску ИМС (~2 г) помещали в автоклав и предварительно проводили 3 цикла гидрирования-дегидрирования (см. 3.2.1). Затем дозированно подавали в систему водород и определяли количество абсорбированного газа из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (20)$$

R = 82,06 [мл · атм/(моль · К)] – универсальная газовая постоянная, a – константа, учитывающая силы притяжения между молекулами, b – константа, учитывающая размер молекул. Для водорода a и b равны 2,44 · 10^4 мл^2 · атм/моль^2 и 26,6 мл/моль соответственно.

В диапазоне давлений до 50–70 атм поправкой a можно пренебречь [178]. Таким образом, количество молей водорода Δn в твердой фазе рассчитывали по формуле:

$$\Delta n = \left(\frac{p_1 V_1}{p_1 b + RT_1} + \frac{p_2 V_2}{p_2 b + RT_2}\right) - \left(\frac{p_3 V_2}{p_3 b + RT_3} + \frac{p_3 V_1}{p_3 b + RT_1}\right) \qquad (21)$$

p_1 – давление водорода в автоклаве перед началом опыта, p_2 – давление водорода в буферной части системы перед началом опыта, p_3 – давление водорода в системе после установления равновесия [атм];

T_1 – температура автоклава, T_2 – температура перед началом опыта, T_3 – температура после установления равновесия [К];

V_1 – разность объема автоклава и объема образца, которую рассчитывали из плотности ИМС, V_2 – объем буферной части системы [мл];

Сорбционный эксперимент проводили при температурах 25, 40 и 60 ^{o}C (298, 313 и 333 К соответственно). Реакционную температуру поддерживали постоянной с точностью до 1 градуса. Состав гидрида определяли как отношение количеств сорбированного водорода и интерметаллида:

$$H/\text{ИМС} = \frac{2\Delta n}{n_{\text{ИМС}}} \quad (22)$$

$n_{\text{ИМС}}$ – количество гидридообразующего ИМС [моль]. Результаты эксперимента представляли в виде зависимостей p_3 (Н/ИМС).

Для изучения влияния кратковременной механоактивации на водородсорбционные свойства интерметаллидов негидрированные образцы сплавов (4–5 г) обрабатывали в шаровом планетарном активаторе АГО-2С (см. раздел 3.3.1) в аргоновой атмосфере в течение 1 или 3 мин. Помещение порошков в стаканы мельницы и извлечение проводили в аргоновом боксе MBraun. Полученные образцы перед началом сорбционных экспериментов подвергали 3 предварительным циклам гидрирования-дегидрирования.

3.8. Измерение газотранспортных характеристик композиционных мембран

Для измерения проницаемости мембранных материалов вырезали диски диаметром 40 мм из полученных пленок. Толщину образцов определяли микрометром с ценой деления 1 мкм. Измерения газотранспортных свойств проводили на равнотолщинных пленках (с разбросом толщины не более 10%).

Газотранспортные свойства композиционных мембранных материалов определяли на барометрической установке GKSS Forschungzentrum (рис. 19). Для управления экспериментом использовали программу LabView.

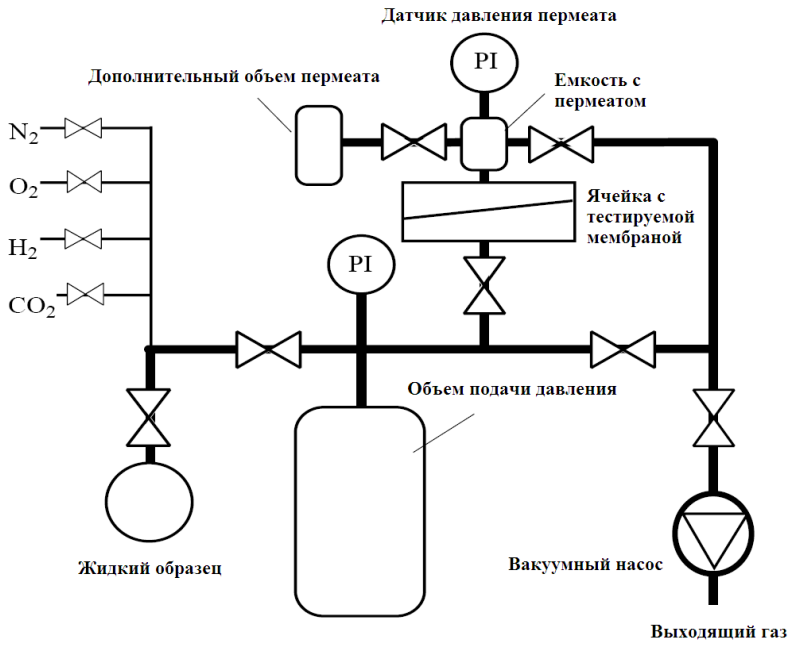


Рис. 19. Схема барометрической установки GKSS Forschungzentrum.

Измерения проницаемости проводили для газов H_2, CO_2, CH_4, N_2, He и Ar при температуре 25±1°C. Диск, вырезанный из мембранной пленки, помещали в герметичную ячейку, конструкция которой и уплотняющие резиновые кольца исключают проникновение газов, минуя пленку. Газ подавали под давлением до 1 атм в надмембранное пространство. Часть установки со стороны приемного объема была вакуумирована до давления 10^{-11} – 10^{-10} атм, следовательно обратной диффузией пенетранта в мембране можно пренебречь. Проходя через мембрану, газ скапливался в калиброванном объеме установки.

Для определения проницаемости использовали интегральный метод регистрации. Проницаемость P была определена как поток газа, проходящий через мембрану при заданной разности давлений:

$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta p \cdot A} \tag{23}$$

J – поток газа через мембрану [см^3/с], l – толщина мембраны [см], Δp – разность давлений с двух сторон мембраны [см рт. ст.] и A – площадь мембраны [см^2].

Проницаемость и коэффициент диффузии были рассчитаны по методу Дейнеса–Баррера [179], исходя из времени запаздывания θ [с], которое определяли с помощью экстраполяции стационарного участка интегральной кривой натекания, схематично представленной на рис. 20.

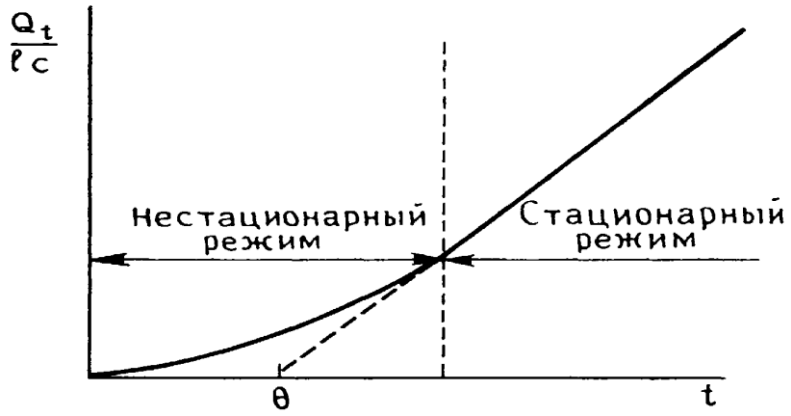


Рис. 20. Схематичное изображение интегральной кривой натекания и определение времени запаздывания по методу Дейнеса–Баррера [5].

Коэффициент диффузии D [см^2/с] рассчитывали из времени запаздывания:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \tag{24}$$

Коэффициент проницаемости P [Баррер] вычисляли по следующей формуле:

$$P = \frac{k \cdot \mathrm{tg}\,\alpha \cdot l}{\beta p_0} \quad (25)$$

k – коэффициент пропорциональности, tg α – тангенс угла наклона стационарного участка кривой натекания, β – чувствительность по газу, p_0 – давление паров газа перед мембраной [см рт. ст.].

Погрешность определения проницаемости составляет 5%, коэффициента диффузии – 10%.

Коэффициент растворимости S [см^3 газа/(см^3 полимера · см рт. ст.)] рассчитывали из полученных значений проницаемости и коэффициента диффузии:

$$S = \frac{P}{D} \quad (26)$$

Идеальную селективность (фактор разделения) $\alpha_{i/j}$ мембранного материала определяли как отношение проницаемостей по отношению к двум различным газам i и j (Уравнение 9):

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (9)$$

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Композиционные мембраны, содержащие металл-органические координационные полимеры

4.1.1. Газотранспортные свойства полиэфиримидных мембран

Были приготовлены мембраны, содержащие два различных по природе МОКП – мезопористый оксотерефталат хрома (III) MIL-101 и микропористый метилимидазолят цинка ZIF-8. В качестве полимерной матрицы были использованы полиэфиримиды Ultem® и Siltem®, гибкие цепи которых обеспечивают сопряжение с наполнителем [71]. Мембраны были получены из дисперсий МОКП в растворе полимера двумя различными методами формования – сухим и сухо-мокрым. Поэтапная схема изготовления изображена на рис. 21.

Рис. 21. Схема получения композиционных пленочных мембран, содержащих МОКП.

Газотранспортные характеристики полученных мембран приведены в Таблице 6 и на Рис. 22. Для сравнения приведены свойства пленок, не содержащих МОКП. Определение газотранспортных свойств материалов на основе Siltem® и ZIF-8 оказалось невозможным ввиду разрушения пленочных образцов под давлением газа. Так как ZIF-8

не имеет функциональных групп, способных к образованию межмолекулярных связей с полиэфиримидными цепями, сопряжения между полимером и наполнителем в данном случае не возникало, и была получена мембрана с низкими прочностными характеристиками. Остальные образцы обладают достаточной прочностью для измерения газотранспортных свойств.

Таблица 6. Коэффициент проницаемости *P* и идеальная селективность CO_2/CH_4 $\alpha_{CO2/CH4}$ композиционных мембран, содержащих металл-органические координационные полимеры. *T* = 25 °C, концентрация полимера в исходном растворе – 25% мас.

Полимер	МОКП, 10% мас.	Сухое формование			Сухо-мокрое формование		
		P, Баррер		$\alpha_{CO2/CH4}$	*P*, Баррер		$\alpha_{CO2/CH4}$
		CO_2	CH_4		CO_2	CH_4	
Ultem®	-	2,08	1,26	1,7	3140	4130	0,6
	MIL-101	480	170	2,8	4490	4990	0,9
	ZIF-8	90,3	56,1	1,6	186000	200000	0,9
Siltem®	-	56	19	2,9	370000	530000	0,7
	MIL-101	74	16	4,6	360000	500000	0,7
	ZIF-8	-	-	-	-	-	-

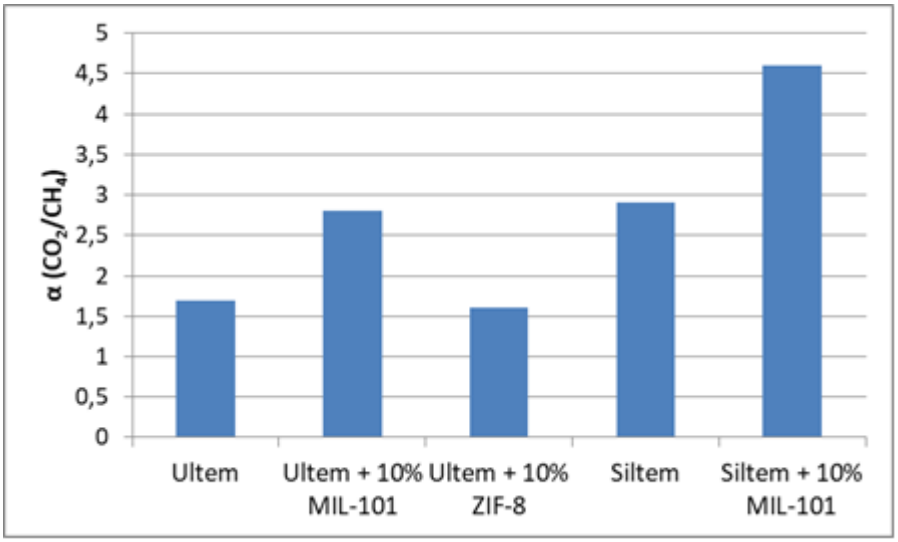


Рис. 22. Идеальные селективности разделения CO_2/CH_4 полимерных и композиционных мембран, изготовленных методом сухого формования. *p* = 1 атм, *T* = 25 °C.

Как видно из Таблицы 6, мембраны, полученные сухим формованием, обладают большей проницаемостью по отношению к CO_2, чем к CH_4. Полярные имидные группы Ultem® и Siltem® обеспечивают более эффективный транспорт полярных молекул диоксида углерода, чем неполярных молекул метана. В отсутствие наполнителя проницаемость по отношению к обоим газам мембран на основе Siltem® на порядок выше таковой у мембран на основе Ultem®, а селективность разделения CO_2/CH_4 больше в ~1,7 раз (рис. 22). Это объясняется присутствием кремнийорганических фрагментов в структуре Siltem®, благодаря которым его молекулы являются более гибкими.

Добавление 10% MIL-101 или ZIF-8 существенно повышает проницаемость мембранных материалов на основе Ultem®, однако изменение селективности CO_2/CH_4 (в 1,6 раз) наблюдается исключительно в случае MIL-101. Это может быть связано с действием нескольких факторов, начиная с более высокой селективности сорбции CO_2, присущей MIL-101, и заканчивая разным влиянием растворителя (NMP) на МОКП различной природы.

Введение 10 мас. % мезопористого оксотерефталата хрома (III) в матрицу Siltem® повышает селективность в 1,6 раз по сравнению с исходным полимером. При этом рост проницаемости для всех газов менее выражен, чем при добавлении MIL-101 к Ultem®, что говорит о лучшем сопряжении компонентов мембраны и меньшем количестве пустот на границе между полимером и наполнителем.

Мембраны, изготовленные сухо-мокрым методом, обладают завышенной проницаемостью по отношению ко всем исследованным газам (Таблица 6). Их селективность CO_2/CH_4 меньше 0 и является инвертированной по сравнению с таковой у мембран, полученных сухим методом. Это объясняется изменением механизма газотранспорта с сорбционно-диффузионного на вязкостный поток Пуазейля, при котором

любые молекулы газа проходят через большие каналы, образующиеся при коагуляции полимерной массы в воде (далее эта тема будет подробно освещена в разделе 4.1.2).

Таким образом, из всех исследованных материалов наилучшее сопряжение наполнителя с полимерной матрицей и наибольшая селективность по отношению к CO_2 наблюдаются в мембранах на основе Siltem®. Поэтому более детальные исследования морфологии, газотранспортных и газосорбционных свойств и влияния концентрации полимера в исходном растворе были проведены на образцах, полученных из этого сополиэфиримида.

4.1.2. Влияние концентрации полимера в исходном растворе на морфологию мембран на основе Siltem® и MIL-101

Для изучения влияния концентрации полимера в исходном растворе и типа формования на структуру и газотранспортные свойства композиционных мембран были получены пленки с постоянной концентрацией MIL-101 (10 мас. % в конечном материале) и различной концентрацией сополиэфиримида Siltem® в исходном растворе (20; 22,5; 25; 27,5; 30 мас. %) сухим и сухо-мокрым методами.

Морфология композиционных мембранных материалов была исследована с помощью СЭМ на примере пленок на основе сополиэфиримида Siltem®. Согласно полученным снимкам, образцы пленок, изготовленные из 25 мас.% раствора полимера методом сухого формования, обладают более однородной структурой, чем изготовленные из 22,5 и 30 мас.% растворов (рис. 23).

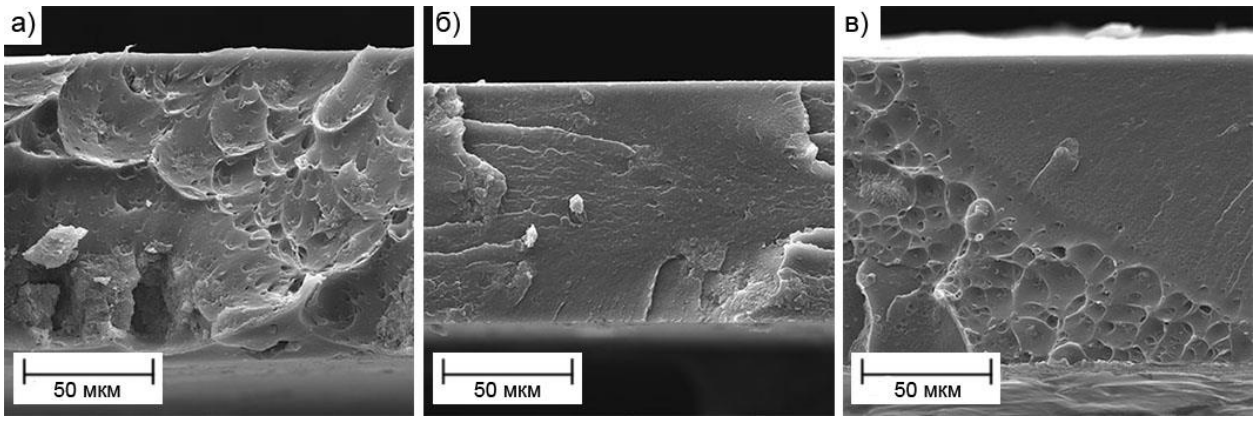


Рис. 23. Изображения СЭМ хрупкого скола композиционных мембранных пленок на основе Siltem® и 10 % MIL-101, полученных сухим формованием. Массовые концентрации полимера в исходном растворе: 22,5% (а); 25,0% (б) и 30,0% (в).

Эти различия в морфологии можно объяснить с помощью теории растворов полимеров Флори–Хаггинса [180], согласно которой при низкой концентрации статистические клубки полимера разделены молекулами растворителя. Превышение определенного значения концентрации приводит к перекрыванию полимерных цепей. В этих крайних случаях из растворов образуются пленки с неравномерной структурой и высокой дефектностью.

Мембраны, полученные сухо-мокрым методом формования, обладают другой морфологией (рис. 24). В этом случае образуется пористая анизотропная структура, которая определяется в большей степени условиями коагуляции полимера в осадителе (воде), а не распределением его статистических клубков при испарении растворителя.

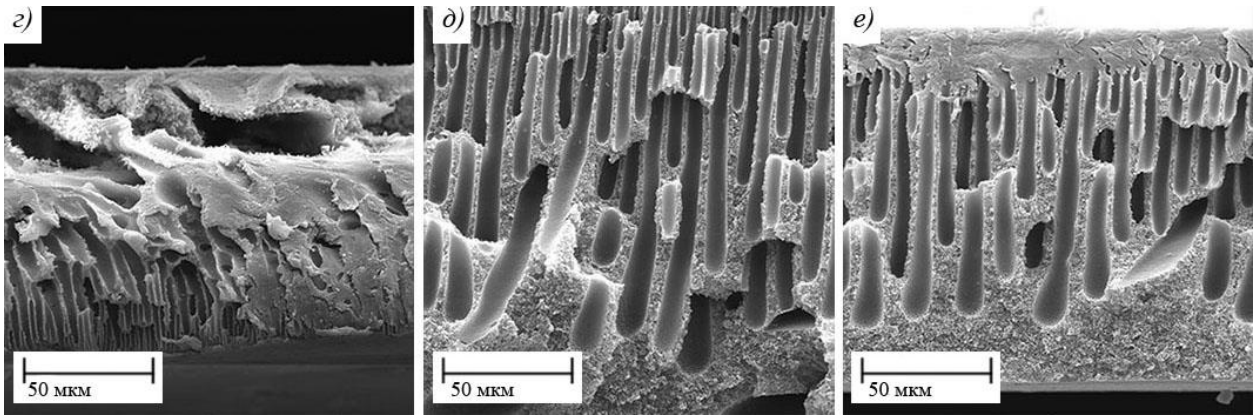


Рис. 24. Микрофотографии хрупкого скола композиционных мембранных пленок на основе Siltem® и 10 % MIL-101, полученных методом сухо-мокрого формования. Массовые концентрации полимера в исходном растворе: 20,0% (а); 27,5% (б) и 30,0% (в).

Согласно данным СЭМ, в пленках, полученных из 20% и 22,5% растворов, полимер образует неравномерную пористую структуру. Вследствие низкой механической прочности исследование газотранспортных свойств вышеперечисленных образцов не представлялось возможным. При более высоких концентрациях полимера в исходном растворе в пленке образуются каналы бутылочного типа, через которые осуществляется диффузия растворителя в коагуляционную ванну.

При сухо-мокром формовании пленочных мембран из полимерных растворов с концентрацией 27,5–30 мас. %, структура таких каналов изменяется незначительно, однако на поверхности образцов, полученных из 30 мас. %, образуется дополнительный, более плотный слой, который блокирует выходы каналов. Этот непористый селективный слой позволяет снизить проницаемость и повысить селективность газоразделения.

4.1.3. Влияние MIL-101 и концентрации полимера в исходном растворе на газотранспортные свойства мембран на основе Siltem®

Газотранспортные характеристики мембран на основе Siltem® и MIL-101, полученных сухим методом формования, представлены на рис. 25 и в Таблице 7. Для сравнения приведены свойства пленок, не содержащих MIL-101.

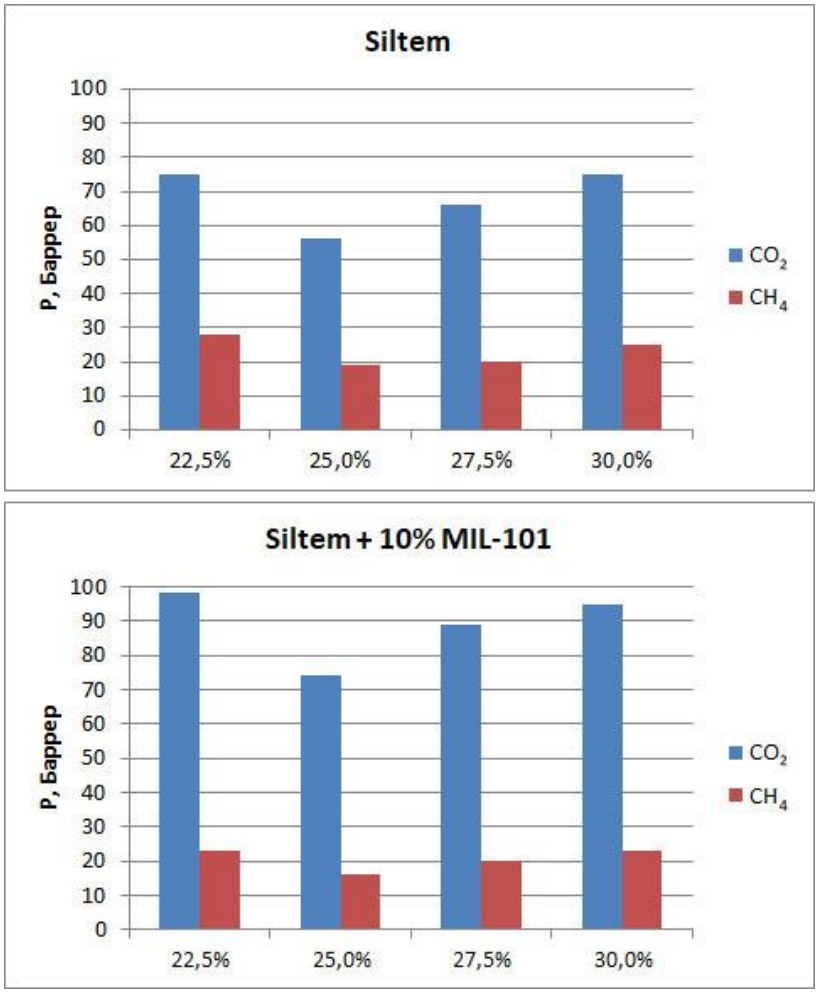


Рис. 25. Зависимость коэффициентов проницаемости мембран на основе Siltem®, полученных сухим формованием, от концентрации полимера в исходном растворе (ось абсцисс) и присутствия MIL-101. p = 1 атм, T = 25 ^{o}C.

При увеличении концентрации полимера в исходном растворе с 22,5 до 25 мас. % проницаемость пленок, изготовленных сухим формованием, по отношению к обоим газам понижается, а при переходе от концентрации 25 к 30 мас. % – возрастает. Данная

закономерность может быть связана со снижением количества дефектов в структуре мембран при переходе от 22,5 к 25 мас. % и с его последующим повышением при дальнейшем увеличении концентрации полимера в формовочном растворе. Эти изменения незначительны и практически не влияют на селективность полученных мембран.

Таблица 7. Коэффициент проницаемости *P*, идеальная селективность CO_2/CH_4 $\alpha_{CO2/CH4}$ и коэффициент диффузии *D* композиционных мембран на основе Siltem® и 10% MIL-101, полученных сухим методом формования. p = 1 атм, T = 25 °C.

Содержание MIL-101 в пленке, мас. %	Содержание Siltem® в исходном растворе, мас. %	Сухое формование				
		P, Баррер		$\alpha_{CO2/CH4}$	*D*, $10^7 \cdot см^2/с$	
		CO_2	CH_4		CO_2	CH_4
Без наполнителя	22,5	75	28	2,7	3,4	1,3
	25,0	56	19	2,9	2,1	1,0
	27,5	66	20	3,3	2,0	0,8
	30,0	75	25	3,0	1,9	0,7
10	22,5	98	23	4,8	3,0	2,5
	25,0	74	16	4,6	2,2	2,2
	27,5	89	20	4,6	1,3	1,9
	30,0	95	23	4,1	1,1	0,9

Коэффициенты диффузии обоих исследованных газов при увеличении концентрации полимера в исходном растворе снижаются вследствие уплотнения структуры материала.

Введение 10 мас. % MIL-101 в мембраны, полученные сухим формованием, повышает проницаемость по отношению к CO_2 в 1,3 раза и незначительно снижает проницаемость по отношению к CH_4. В результате селективность композиционных материалов становится заметно выше по сравнению с полимерными мембранами.

Коэффициенты диффузии в композиционных пленках ниже, чем в полимерных материалах соответствующей концентрации. Это связано с добавлением частиц дисперсного наполнителя, который затрудняет диффузию молекул газов через мембрану.

Коэффициенты проницаемости пленок, полученных сухо-мокрым формованием, на 2 – 4 порядка выше таковых для мембран, изготовленных сухим методом (рис. 26 и Таблица 8). При добавлении 10 мас. % MIL-101 не наблюдается значительных изменений проницаемости. Идеальная селективность разделения CO_2/CH_4 у пленок, полученных сухо-мокрым методом из 25–27,5 мас. % растворов, равняется 0,7. Это значение меньше 1 и является инвертированным относительно таковых для мембран без наполнителя. Следовательно, транспорт газа в таких пленках происходит за счет вязкостного потока Пуазейля через широкие каналы [5], и проницаемость определяется размерами молекул газа, а не их взаимодействием с полимером или наполнителем.

При переходе от 27,5 к 30 % мас. % наблюдается резкое снижение проницаемости на два порядка при повышении селективности с 0,7 до 3. Эти данные близки к значениям, полученным для образцов, полученных сухим формованием (α CO_2/CH_4 = 4–5), что связано с образованием асимметричного селективного слоя на поверхности мембраны (рис. 24, в). По этой причине механизм транспорта газа изменяется на сорбционно-диффузионный, который характерен для пленок, изготовленных сухим методом. Стоит отметить, что в пленках из 30% раствора, не содержащих MIL-101, подобный эффект не наблюдается. Это может быть связано с тем, что кристаллические частицы МОКП способствуют образованию более плотной и упорядоченной структуры материала.

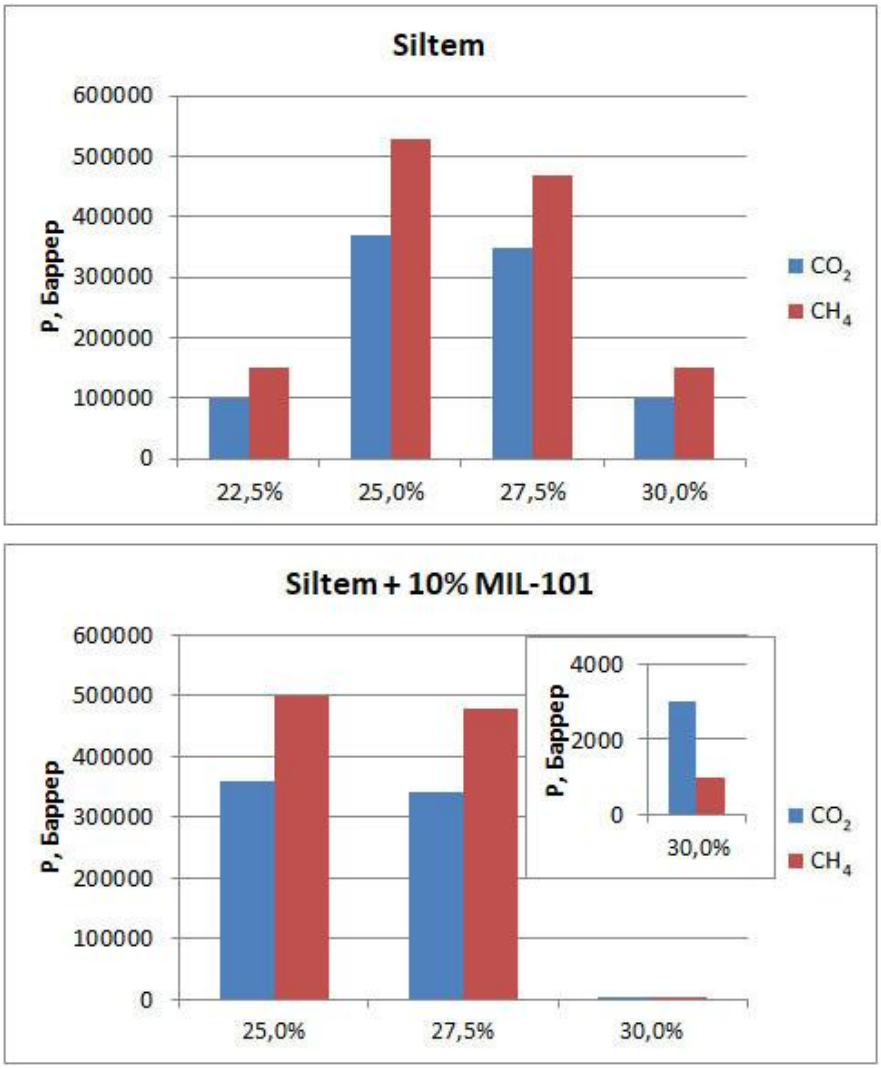


Рис. 26. Зависимость коэффициентов проницаемости мембран на основе Siltem®, полученных сухо-мокрым формованием, от концентрации полимера в исходном растворе (ось абсцисс) и присутствия MIL-101. p = 1 атм, T = 25 °C.

В случае вязкостного течения Пуазейля расчет коэффициентов диффузии из времени запаздывания представляется некорректным. Исключением является композиционная мембрана, полученная из 30% мас. Раствора, поскольку механизм газопереноса в ней является сорбционно-диффузионным. Коэффициенты диффузии CO_2 и CH_4 в этом образце выше, чем в мембранах, полученных сухим методом. При этом коэффициент диффузии метана выше такового для диоксида углерода, однако в данном

случае селективное разделение CO_2 обеспечивается за счет более высокого коэффициента растворимости.

Таблица 8. Коэффициент проницаемости *P*, идеальная селективность CO_2/CH_4 $\alpha_{CO2/CH4}$ и коэффициент диффузии *D* композиционных мембран на основе Siltem® и 10% MIL-101, полученных сухо-мокрым методом формования. *T* = 25 °C.

Содержание MIL-101 в пленке, мас. %	Концентрация полимера в исходном растворе, мас. %	Сухо-мокрое формование				
		P, Баррер		$\alpha_{CO2/CH4}$	*D*, $10^7 \cdot см^2/с$	
		CO_2	CH_4		CO_2	CH_4
Без наполнителя	22,5	100000	150000	0,7	-	-
	25,0	370000	530000	0,7	-	-
	27,5	350000	470000	0,7	-	-
	30,0	100000	150000	0,7	-	-
10	22,5	-	-	-	-	-
	25,0	360000	500000	0,7	-	-
	27,5	340000	480000	0,7	-	-
	30,0	3000	1000	3	55	160

4.1.4. Газосорбционные свойства мембран на основе Siltem® и MIL-101

Основной механизм транспорта газа в непористых полимерных мембранах – сорбционно-диффузионный. Он включает в себя растворение (сорбцию) молекул пенетранта в объеме мембраны с последующей диффузией под действием внешнего градиента концентраций [5]. Чтобы определить влияние добавленного MIL-101 и концентрации полимера в исходном растворе на сорбционное взаимодействие с молекулами исследованных газов, были проведены волюметрические исследования сорбции в композиционных мембранных материалах.

В Таблицах 9 и 10 представлены две величины, описывающие сорбцию в мембранах. Коэффициент растворимости S рассчитывали из проницаемости и коэффициента диффузии, полученных на барометрической установке при перепаде давления 1 атм. Избыточную адсорбционную емкость $q_{изб}$ определили волюметрическим методом при давлении газа, равном 20 атм. Чтобы сопоставить полученные величины с коэффициентом растворимости, рассчитали из избыточной сорбции константы Генри в единицах измерения $см^3$ (н.у.)/($см^3$ · см рт.ст.), приняв допущение, что сорбция газа линейно зависит от его давления согласно закону Генри. Для этого плотность образцов определили методом гидростатического взвешивания, закрепив пленки в воде железной скрепкой известной массы и плотности.

Таблица 9. Коэффициент растворимости S (p = 1 атм) и константа Генри k, рассчитанная из избыточной сорбционной емкости (p = 20 атм) мембран на основе Siltem® и 10% MIL-101, полученных сухим формованием. T = 25 °C.

Содержание MIL-101 в мембране	Концентрация полимера в исходном растворе, мас. %	Сухое формование					
		Сорбция, 10^2 · $см^3$ (н.у.)/($см^3$ · см рт.ст.)				$q_{изб}$, ммоль/г	
		S		k			
		CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4
Без наполнителя	22,5	2,2	2,2	1,7	0,5	1,4	0,4
	25,0	2,7	1,9	1,4	0,5	1,1	0,4
	27,5	3,3	2,5	1,4	0,4	1,1	0,3
	30,0	4,0	3,6	1,5	0,4	1,2	0,3
10	22,5	3,3	0,9	1,5	0,3	1,3	0,3
	25,0	3,4	0,7	1,7	0,5	1,1	0,3
	27,5	6,9	1,1	1,8	0,6	1,1	0,4
	30,0	8,6	2,6	1,9	0,5	1,2	0,3

Газосорбционные характеристики мембран, полученных сухим формованием, приведены в Таблице 9. Коэффициенты растворимости CO_2 повышаются в пределах порядка при увеличении концентрации, а коэффициенты растворимости CH_4 имеют минимум при 25% мас. концентрации полимера в исходном растворе. Эти изменения незначительны и предположительно связаны с морфологией полимера.

Добавление 10% MIL-101 повышает коэффициенты растворимости CO_2 в образцах, полученных сухим формованием, и снижает коэффициенты растворимости CH_4. Однако для более корректной оценки вклада MIL-101 в процесс транспорта газа следует рассмотреть избыточную адсорбционную емкость полученных полимерных и композиционных образцов. Значения констант Генри, рассчитанных из избыточной адсорбции, во всех случаях ниже коэффициентов растворимости. Это связано с тем, что коэффициенты растворимости описывают адсорбцию во всем объеме материала, а избыточная сорбционная емкость означает избыток газа на поверхности по сравнению с газовой фазой. При повышении концентрации полимера в исходном растворе константы Генри практически не изменяются. Следовательно, влияние морфологии пленок на избыточную адсорбцию незначительно. Эти закономерности верны как для мембран, не содержащих наполнителя, так и для композитов.

Коэффициенты растворимости образцов, изготовленных сухо-мокрым методом, выше на 1 порядок и практически не зависят от концентрации полимера в исходном растворе (Таблица 10). Исключением является композиционная мембрана, полученная из 30% мас. раствора и содержащая MIL-101 – ее коэффициенты растворимости для обоих исследованных газов сопоставимы со значениями для мембран, изготовленных сухим методом. Это связано с образованием асимметричного селективного слоя, меняющего механизм газопереноса.

Таблица 10. Коэффициент растворимости S (p = 1 атм) и константа Генри k, рассчитанная из избыточной сорбционной емкости (p = 20 атм) мембран на основе Siltem® и 10% MIL-101, полученных сухо-мокрым формованием. T = 25 °C.

Содержание MIL-101 в мембране	Концентрация полимера в исходном растворе, мас. %	Сухо-мокрое формование					
		Сорбция, $10^2 \cdot см^3$ (н.у.)/ ($см^3 \cdot$ см рт.ст.)				$q_{изб}$, ммоль/г	
		S		k			
		CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4
Без наполнителя	22,5	59	43	0,7	0,2	1,6	0,4
	25,0	60	44	0,7	0,2	1,7	0,4
	27,5	58	48	0,7	0,2	1,7	0,4
	30,0	56	47	0,7	0,1	1,5	0,3
10	22,5	-	-	0,5	0,1	1,6	0,3
	25,0	0,2	10	0,5	0,1	1,8	0,4
	27,5	0,2	10	0,8	0,2	1,7	0,4
	30,0	5,4	0,6	0,9	0,3	1,6	0,5

Константы Генри адсорбции диоксида углерода и метана в пленках, полученных сухо-мокрым методом, выше, чем в мембранах, изготовленных сухим методом. Это объясняется тем, что пористая структура с каналами обладает более низкой плотностью. Как и в случае образцов, полученных сухим формованием, избыточная адсорбция остается практически неизменной при повышении концентрации полимера в исходном растворе.

С помощью волюметрических измерений установлено, что присутствие 10 мас. % MIL-101 в пленочных образцах практически не влияет на избыточную адсорбционную емкость по отношению к CO_2 и CH_4 в случаях как сухого, так и сухо-мокрого формования. Согласно литературным данным, избыточная емкость этого МОКП в виде порошка при 20 атм и 30 °C по отношению к CO_2 равняется 20 ммоль/г, а по отношению к CH_4 – 6 ммоль/г

[111]. Это означает, что при пересчете на содержание MIL-101 в мембране на основе Siltem® можно было ожидать повышения значений сорбции этих газов на 2,0 и 0,6 ммоль/г, соответственно. Однако полученные результаты демонстрируют, что ожидаемый эффект не наблюдается ни при сухом, ни при сухо-мокром формовании. Это свидетельствует о подавлении сорбционной активности МОКП в пленочной мембране, которая может быть вызвана условиями получения композиционного материала, такими как температура и время нагрева или используемый растворитель.

Таким образом, было показано, что селективность газоразделения CO_2/CH_4 пленочными мембранами на основе сополиэфиримида Siltem®, полученными сухим формованием, практически не зависит от концентрации полимера в исходном формовочном растворе. Добавление 10 мас. % Cr-MIL-101 в мембранные пленки повышает их селективность в 1,6 раз, однако согласно данным волюметрических исследований адсорбции, этот рост обусловлен преимущественно изменениями морфологии материала, а не повышением его адсорбционной активности за счет вводимого пористого наполнителя. Подобное поведение композитов может быть связано с негативным влиянием условий формования мембранных материалов на их газосорбционные свойства.

В свою очередь, мембраны, полученные сухо-мокрым формованием из растворов с концентрацией 25,0–27,5 мас. %, обладают повышенной проницаемостью и инвертированной селективностью CO_2/CH_4. Это можно объяснить изменением принципов газопереноса с сорбционно-диффузионного механизма на вязкое течение через широкие каналы. В композиционной мембране, изготовленной сухо-мокрым методом из 30% раствора Siltem®, образуется плотный селективный слой, транспорт газа в котором является сорбционно-диффузионным. Наличие этого слоя приводит к росту селективности до значений, аналогичных таковым у пленок, полученных сухим формованием.

4.1.5. Влияние растворителей на газосорбционные свойства MIL-101 и ZIF-8

Один из факторов, способных повлиять на адсорбцию газов МОКП – растворитель, используемый в изготовлении мембран методом инверсии фаз. В данной работе такое влияние было исследовано для наиболее применяемых при приготовлении мембран амидных растворителей: ДМФА, ДМАА, NMP.

В ходе эксперимента рассчитанное количество наполнителя выдерживали в избытке растворителя или воды (характеристики исследованных растворителей приведены в Таблице 11), после чего высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч. Обработанные таким образом образцы помещали в автоклав, вакуумировали в течение 1 ч ($3 \cdot 10^{-4}$ атм) для удаления воздуха и затем определяли избыточную сорбционную емкость при p = 25 атм и T = 25 ^{o}C (см. раздел 3.7).

Таблица 11. Характеристики воды и амидных растворителей.

Соединение	Вода	ДМФА	ДМАА	NMP
Молекулярная масса, г/моль [177]	18	73	87	99
Температура кипения, ^{o}C [177]	100	153	165	204
Коэффициент липофильности lg P_{ow} [177]		-1,01	-0,77	-0,38
Кинетический диаметр молекулы, Å	2,8 [177]	6,2*	6,6*	6,8*

* - кинетический диаметр молекул ДМФА, ДММА и NMP рассчитан в программе ChemCraft [181].

Результаты измерений избыточной сорбционной емкости обработанных растворителями MIL-101 и ZIF-8 представлены в Таблице 12. Установлено, что вода практически не влияет на газосорбционные свойства обоих МОКП по причине практически полного удаления ее молекул при высушивании.

Таблица 12. Избыточная адсорбционная емкость МОКП до и после обработки растворителями. p = 25 атм и T = 25 ^{o}C.

МОКП	Обработка	Избыточная сорбционная емкость, ммоль/г	
		CO_2	CH_4
MIL-101	Исходный	13,4	4,6
	H_2O	13,2	4,4
	ДМФА	1,3	0,2
	ДМАА	1,5	0,2
	NMP	5,0	0,2
ZIF-8	Исходный	7,0	3,1
	H_2O	6,8	3,0
	ДМФА	6,3	1,7
	ДМАА	1,9	0,3
	NMP	1,3	0,2

Степень подавления сорбционной емкости по отношению к CO_2 уменьшается в ряду ДМФА – ДМАА – NMP. Этот факт объясняется различной гидрофильностью растворителей. NMP является менее гидрофильным растворителем (log P_{ow} = -0,38), чем ДМАА (log P_{ow} = -0,77) и ДМФА (log P_{ow} = -1,01), поэтому его молекулы слабее взаимодействуют с гидрофильной терефталатной структурой MIL-101 и, как следствие, в меньшей степени блокируют адсорбционные центры. За счет этого в каркасе MIL-101 остается больше свободных активных центров, и сорбционная емкость по отношению к CO_2 составляет 30% от исходной. В ряду NMP – ДМАА – ДМФА повышается гидрофильность, и каждый следующий растворитель сильнее взаимодействует с каркасом MIL-101, за счет чего снижается число доступных адсорбционных центров и сильнее подавляется сорбционная емкость.

Сорбционная способность MIL-101 по отношению к CH_4 после обработки любым амидным растворителем ухудшается практически до нуля. Это связано с тем, что

неполярные молекулы метана не имеют возможности конкурировать за адсорбционные центры с полярными растворителями. В свою очередь, сорбционная емкость по отношению к CO_2 подавляется в меньшей степени благодаря высокой величине его квадрупольного момента – $1{,}43 \cdot 10^{-39}$ Кл · м^2, в то время как квадрупольный момент CH_4 равен 0 [182]. Разная сила сорбционных взаимодействий МОКП с диоксидом углерода и метаном подтверждается приведенными в литературе термодинамическими величинами [182-183]. В случае как MIL-101, так и ZIF-8 энтальпии адсорбции CO_2 (-19,8 и -12,4 кДж/моль) меньше по модулю, чем энтальпии адсорбции CH_4 (-14,3 и -12,4 кДж/моль соответственно).

Как и в случае MIL-101, подавление газосорбционной способности после обработки амидными растворителями наблюдается и для ZIF-8, однако в ряду ДМФА – ДМАА – NMP сорбционная емкость метилимидазолята цинка, наоборот, ухудшается. После пропитки ДМФА сорбционная емкость по отношению к CO_2 незначительно падает, а сорбционная емкость по отношению к CH_4 снижается в 2 раза. ДМАА и NMP практически полностью блокируют активные центры для обоих газов. NMP является наименее гидрофильным растворителем, поэтому его молекулы активнее взаимодействуют с гидрофобной метилимидазолятной структурой ZIF-8, чем молекулы ДМАА и ДМФА, и блокируют больше адсорбционных центров.

4.1.6. Реактивация МОКП после обработки растворителями

Была проведена оценка возможности реактивации сорбционных свойств МОКП водой, поскольку она неограниченно смешивается с исследованными растворителями и способна удалить их молекулы из пор. Для этого образцы, предварительно пропитанные растворителями, заливали избытком воды и высушивали в течение 48 ч. Результаты измерений приведены на рис. 27 и в Таблице 13.

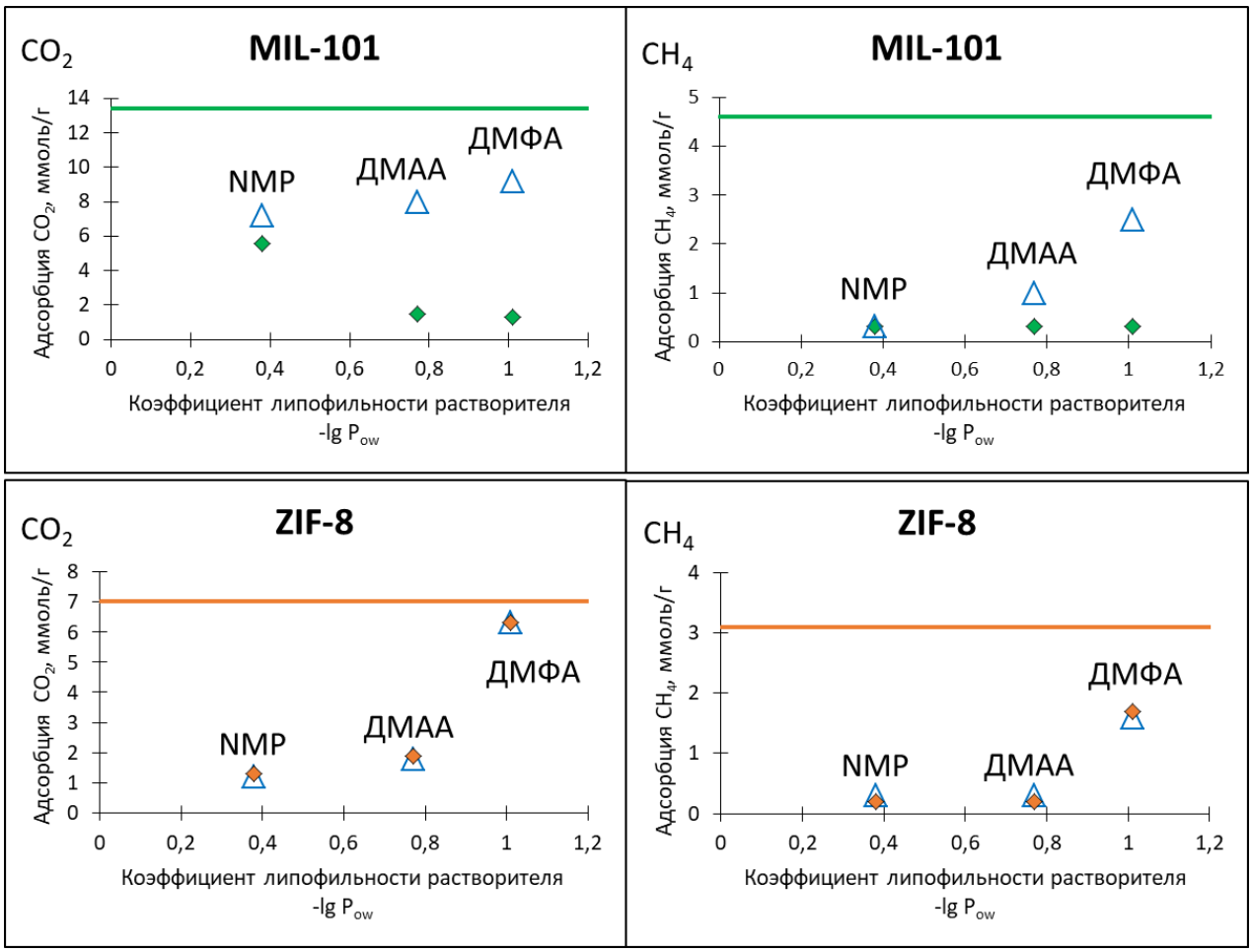


Рис. 27. Влияние амидных растворителей на сорбционную емкость MIL-101 и ZIF-8: исходную (прямая линия), после обработки растворителем (ромбы), после реактивации водой (треугольники). T = 25 °C, p=25 атм.

После обработки водой наблюдается улучшение сорбционной емкости MIL-101, однако его степень зависит от природы растворителя. Эффект последующей обработки MIL-101 водой ослабевает в ряду ДМФА – ДМАА – NMP вместе с убыванием гидрофильности растворителя. Вода практически полностью реактивирует МОКП, выдержанный в ДМФА, и частично восстанавливает сорбционную способность образцов, пропитанных ДМАА и NMP. Чем меньше степень гидрофильности растворителя, тем больше его молекул остается в порах. Напротив, в случае ZIF-8 обработка водой после воздействия амидных растворителей не приводила к улучшению сорбционной емкости, так как вода не проникает внутрь гидрофобного метилимидазолятного каркаса.

Таблица 13. Избыточная адсорбционная емкость МОКП, выдержанных в растворителях, до и после обработки водой. p = 25 атм и T = 25 ^{o}C.

МОКП	Обработка	Избыточная сорбционная емкость, ммоль/г	
		CO_2	CH_4
MIL-101	Исходный	13,4	4,6
	ДМФА	1,3	0,2
	ДМФА + H_2O	12,4	5,2
	ДМАА	1,5	0,2
	ДМАА + H_2O	8,0	1,0
	NMP	5,0	0,2
	NMP + H_2O	7,2	0,2
ZIF-8	Исходный	7,0	3,1
	ДМФА	6,3	1,7
	ДМФА + H_2O	6,3	1,6
	ДМАА	1,9	0,3
	ДМАА + H_2O	1,8	0,3
	NMP	1,3	0,2
	NMP + H_2O	1,2	0,3

На основании результатов данного исследования можно сделать следующие предположения о наиболее подходящих растворителях для изготовления композиционных мембран методом инверсии фаз. При сухом формовании дисперсия полимера и МОКП контактирует с растворителем. В таком случае нужно подобрать растворитель, в наименьшей степени подавляющий сорбционную способность МОКП. Для MIL-101 это NMP, а для ZIF-8 – ДМФА. При сухо-мокром формовании после взаимодействия с растворителем дисперсию полимера и МОКП помещают в воду. Поскольку вода в наибольшей степени восстанавливает сорбционные свойства MIL-101 после обработки ДМФА, этот растворитель рекомендуется использовать при получении композиционных

мембран, содержащих этот МОКП. Для мембран на основе ZIF-8 выбор растворителя не является решающим, поскольку сорбционные свойства его гидрофобного каркаса не могут быть реактивированы водой.

Таким образом, было установлено, что все исследованные амидные растворители существенно ухудшают газосорбционную способность МОКП, и степень ее подавления определяется гидрофильностью функциональных групп каркаса и растворителя. В случае гидрофильного MIL-101 степень подавления сорбции CO_2 уменьшается в ряду ДМФА – ДМАА – NMP, а в случае гидрофобного ZIF-8 – в ряду NMP – ДМАА – ДМФА. Вакуумирование при 180 ^{o}C после пропитки растворителями повышает газосорбционную способность обоих МОКП, а реактивация водой действует только на гидрофильный MIL-101.

4.2. Композиционные мембранные материалы, содержащие гидридообразующие интерметаллические соединения

4.2.1. Физико-химические свойства ИМС на основе $LaNi_5$

Для приготовления композиционных мембранных материалов использовались четыре различных гидридообразующих интерметаллических соединения. В качестве базового ИМС был выбран сплав лантана и никеля $LaNi_5$, обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к водороду и устойчивостью к пассивации. Гидридообразующие свойства этого вещества известны с 1970-х годов и с тех пор хорошо изучены.

Как было показано в литературном обзоре, равновесное давление абсорбции водорода гидридообразующим ИМС может быть изменено посредством легирования

другими металлами [150, 153]. В этой работе в качестве замещающих элементов выбраны кобальт, марганец, алюминий, церий и медь. Были рассмотрены три легированных сплава – многокомпонентных твердых раствора: $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$.

Перед проведением сорбционных экспериментов и изготовлением мембран исходные образцы подвергали трем последовательным циклам, состоящим из гидрирования при давлении 30 атм и дегидрирования в вакууме. При этом происходят изменение микроструктуры и измельчение литых сплавов с образованием мелкодисперсного порошка, в котором максимально реализуется водородсорбционная способность сплава. Как видно на рис. 28, порошок $LaNi_5$, полученный после 3 циклов гидрирования-дегидрирования, состоит из частиц неправильной формы со средним размером 15–25 мкм.

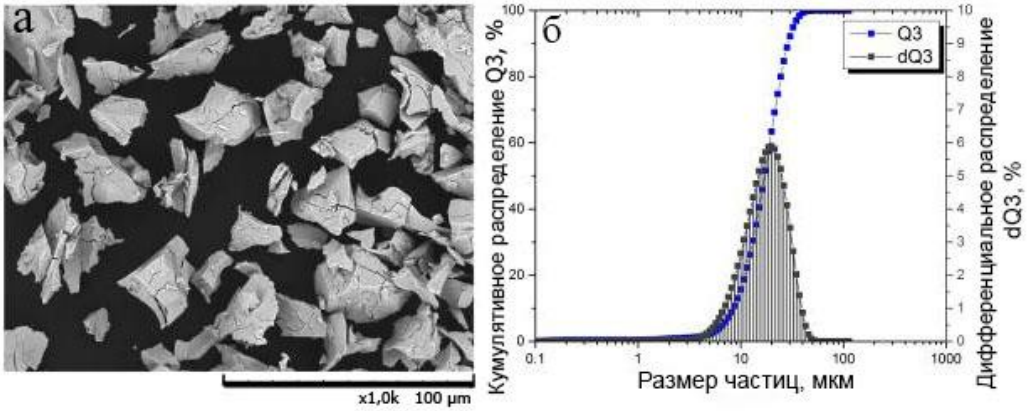


Рис. 28. Изображение СЭМ (а) и распределение частиц по размеру (б) порошка $LaNi_5$ после 3 циклов гидрирования-дегидрирования.

Для получения мембран твердофазным методом использовали предварительную механическую активацию смеси компонентов в шаровой планетарной мельнице [160-163]. Поскольку длительная механоактивация подавляет водородсорбционную способность ИМС [165-168], в данной работе использовали кратковременное (1 и 3 мин) механическое

воздействие. Влияние такой непродолжительной обработки в шаровой мельнице на морфологию, кристаллическую структуру, микроструктуру и физико-химические свойства сплавов прежде не исследовалось.

Морфология интерметаллических порошков в ходе механоактивации изменяется одинаковым образом для всех исследованных ИМС (рис. 29). Воздействие водорода приводит к видимому диспергированию частиц ИМС. При увеличении времени обработки в шаровой мельнице содержание мелких бесформенных частиц увеличивается.

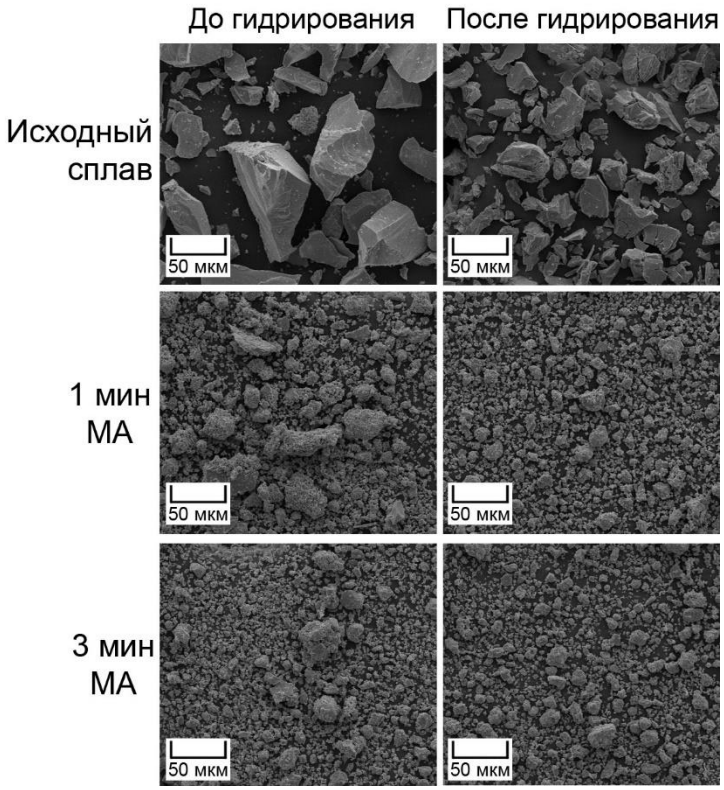


Рис. 29. Изображения СЭМ исходного и механоактивированного $LaNi_5$ до и после 3 циклов гидрирования-дегидрирования.

Влияние механоактивации на структурные параметры образцов ИМС исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы исходных и механоактивированных сплавов, а также их гидридов приведены на рис. 30, а рассчитанные из них структурные данные – в Таблице 14.

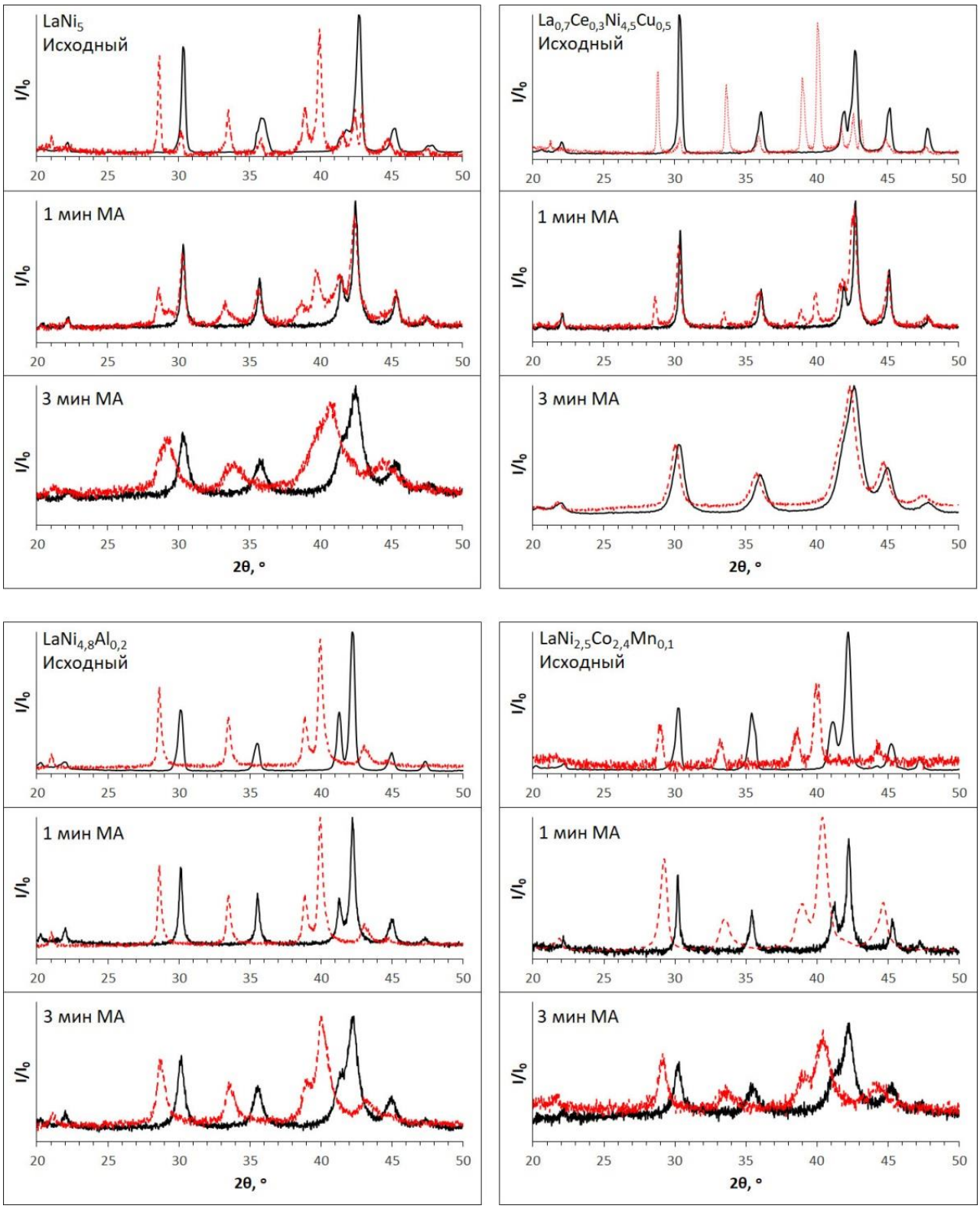


Рис. 30. Дифрактограммы гидридообразующих ИМС до и после механоактивации и соответствующих гидридных фаз: $LaNi_5$ (а), $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$ (б), $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ (в), $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ (г). Черные линии – сплавы, красные линии – гидриды.

Таблица 14. Параметры кристаллической структуры и микроструктуры гидридообразующих ИМС и соответствующих гидридных фаз до и после механоактивации.

ИМС	Фаза	Время МА, мин	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å^3	$\Delta V/V_0$, %	$D_{ОКР}$, Å	ε, %
$LaNi_5$	Сплав	0	4,9671(1)	4,0044(2)	83,98	-	430(3)	0,01
		1	5,016(1)	3,992(1)	85,37	-	170(4)	0,06
		3	5,018(2)	4,005(1)	85,72	-	95(5)	0,45
	Гидрид	0*	5,0106(2)	4,0360(3)	86,13	2,5	290(7)	0,13
			5,3388(2)	4,2042(2)	101,86	21,3	300(5)	0,19
		1*	5,025(1)	3,990(1)	85,64	0,3	270(5)	0,41
			5,357(4)	4,180(5)	101,96	19,4	110(3)	0,45
		3	5,299(4)	4,161(4)	99,31	15,9	70(10)	0,48
$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	Сплав	0	5,0378(1)	4,0208(1)	86,74	-	410(3)	0,01
		1	5,047(1)	4,031(1)	87,28	-	190(5)	0,05
		3	5,039(1)	4,026(1)	86,89	-	150(6)	0,41
	Гидрид	0	5,3305(5)	4,1842(5)	103,16	16,5	340(3)	0,08
		1	5,3236(8)	4,1835(8)	97,22	11,3	230(5)	0,23
		3	5,2927(7)	4,1613(6)	99,08	14,0	130(5)	0,55
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	Сплав	0	5,0571(2)	3,9982(2)	86,91	-	810(2)	0,02
		1	5,0540(4)	3,9940(3)	86,72	-	190(3)	0,16
		3	5,0594(7)	4,0067(6)	87,18	-	100(3)	0,28
	Гидрид	0	5,384 (3)	4,088(3)	100,73	15,8	290(3)	0,48
		1	5,3289(5)	4,0589(4)	97,97	11,3	160(1)	0,43
		3	5,307(9)	4,083(8)	97,75	12,1	100(2)	0,59
$La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$	Сплав	0	4,9655(2)	4,0095(2)	84,03	-	400(4)	0,01
		1	4,9648(2)	4,0128(2)	84,08	-	230(5)	0,08
		3	4,9685(2)	4,0209(2)	84,37	-	150(4)	0,45
	Гидрид	0*	5,0045(9)	4,030(1)	85,79	2,1	290(9)	0,02
			5,333(1)	4,195(1)	101,41	20,7	190(6)	0,23
		1*	4,9731(7)	4,0126(6)	84,35	0,3	160(3)	0,45
			5,324(1)	4,202(2)	101,24	20,4	150(2)	0,28
		3	4,9709(6)	4,0219(6)	84,47	0,1	107(7)	0,33

* в этих образцах присутствуют две различные фазы: α-твердый раствор и β-гидрид.

Полученные характеристические пики соответствуют данным, представленным в литературе [184]. Все соединения, включая гидриды, имеют гексагональную структуру с пространственной группой P6/mmm ($CaCu_5$ типа). Легирование $LaNi_5$ другими металлами не приводит к возникновению дополнительных фаз. Период *c* является практически

одинаковым для всех ИМС, в то время как период *a* увеличивается при замещении никеля алюминием, кобальтом и марганцем и уменьшается при добавлении церия вместо лантана. Это связано с атомными радиусами металлов: радиус атома Ce (0,182 нм) меньше такового у La (0,207 нм), а радиусы Al, Co и Mn (0,143; 0,125 и 0,127 нм соответственно) превосходят радиус Ni (0,124 нм).

В процессе механоактивационной обработки положение характеристических пиков остается неизменным. Это означает, что после 1 и 3 мин обработки в шаровой мельнице кристаллическая структура ИМС сохраняется. Однако при увеличении времени механоактивации происходит уширение характеристических пиков, что указывает на закономерное снижение размеров областей когерентного рассеяния $D_{ОКР}$ и возрастание концентрации микронапряжений ε (Таблица 14). Этот эффект особенно заметен после 3 мин механической обработки.

Характеристические пики гидридов смещены относительно пиков негидрированных соединений, что указывает на значительное изменение параметров кристаллической решетки. Объем элементарной ячейки увеличивается после гидрирования, что связано с включением в структуру атомов водорода. Разное смещение пиков говорит о различном максимальном составе гидрида в случае каждого ИМС. Для $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ и $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ относительное увеличение объема составляет 15-20%, что указывает на присутствие β-гидридной фазы. Для сплавов с равновесным давлением десорбции водорода, превышающим атмосферное ($LaNi_5$ и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$), были обнаружены две сосуществующие фазы с разным содержанием водорода – α-твердый раствор и β-гидрид. В случае механоактивированных сплавов наблюдается меньшее увеличение объема элементарной ячейки после гидрирования, чем для исходных образцов. Это характерно для всех исследованных ИМС. Данный факт связан с меньшей

вместимостью для водорода кристаллической решетки механоактивированного сплава по сравнению с исходным.

Изотермы абсорбции и десорбции водорода четырьмя ИМС при температурах 25, 40 и 60 °С приведены на рис. 31. Полученные *p – C – T* параметры для четырех сплавов до и после механоактивации, представлены в Таблице 15. Помимо максимальной водородсорбционной емкости, было определено содержание водорода при давлениях 0,5; 1 и 10 атм, которые соответствуют гипотетическим рабочим условиям для композиционных газоразделительных мембран.

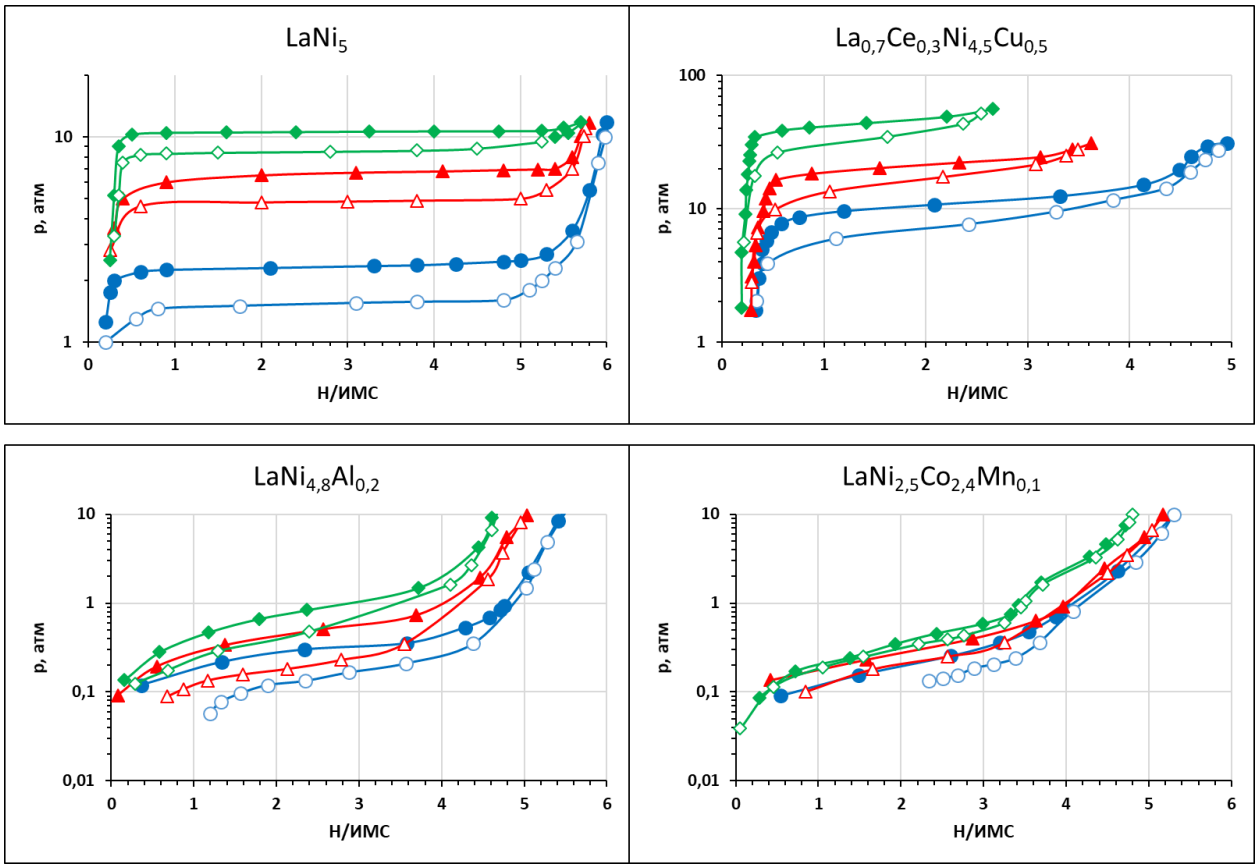


Рис. 31. Изотермы абсорбции-десорбции водорода гидридообразующими ИМС $LaNi_5$ типа. Круги – 25 °С, треугольники – 40 °С, ромбы – 60 °С. Абсорбция – закрашенные символы, десорбция – незакрашенные символы.

Таблица 15. *p – C – T* характеристики гидридообразующих ИМС до и после механоактивации.

Сплав	*T*, °C	Время МА, мин	*p*, атм		$p_{абс}/p_{дес}$	Н/ИМС при *p* =		
			$p_{абс}$*	$p_{дес}$*		0,5 атм	1 атм	10 атм
$LaNi_5$	25	0	2,52	1,57	1,6	0,15	0,20	6,0
		1	2,52	1,57	1,6	0,19	0,29	5,7
		3	2,52	1,55	1,6	0,40	0,51	5,2
	40	0	6,50	4,80	1,3	0,15	0,20	5,7
		1	4,39	2,52	1,7	0,19	0,20	5,2
		3	4,11	2,20	1,9	0,35	0,42	4,0
	60	0	10,50	8,50	1,2	0,15	0,20	0,45
		1	7,68	5,31	1,4	0,15	0,20	4,8
		3	7,07	4,95	1,4	0,25	0,24	3,2
$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	25	0	0,29	0,16	1,8	4,3	4,7	5,4
		1	0,25	0,16	1,6	3,9	4,5	5,2
		3	0,25	0,16	1,6	3,1	3,5	4,3
	40	0	0,60	0,24	2,5	2,6	4,0	5,0
		1	0,55	0,30	1,8	3,3	4,0	4,8
		3	0,47	0,30	1,6	2,5	3,1	4,0
	60	0	0,90	0,50	1,8	1,4	2,8	4,5
		1	0,90	0,70	1,3	1,2	2,3	4,3
		3	0,80	0,75	1,1	1,2	2,2	3,8
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	25	0	0,24	0,23	1,0	3,6	4,3	5,4
		1	0,25	0,22	1,1	3,2	3,7	4,8
		3	0,25	0,21	1,2	2,2	2,4	3,5
	40	0	0,40	0,37	1,1	3,6	4,0	5,3
		1	0,40	0,35	1,1	3,2	3,7	5,2
		3	0,40	0,34	1,1	1,8	2,3	3,2
	60	0	0,98	0,70	1,4	2,4	3,4	4,8
		1	0,98	0,70	1,4	1,2	2,1	3,2
		3	0,91	0,50	1,8	0,8	1,4	2,6
$La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$	25	0	11,88	7,70	1,5	0,23	0,28	1,2
		1	11,60	8,55	1,4	0,23	0,28	1,2
		3	11,60	8,53	1,2	0,23	0,28	2,4
	40	0	20,43	17,50	1,2	0,20	0,27	0,36
		1	16,55	14,82	1,1	0,20	0,27	1,0
		3	16,55	14,82	1,1	0,20	0,27	1,3
	60	0	39,65	34,87	1,1	0,17	0,22	0,23
		1	26,53	22,47	1,2	0,17	0,22	0,80
		3	26,50	22,44	1,2	0,17	0,22	1,0

* – давления соответствуют середине плато.

Для всех сплавов и температур наблюдается ярко выраженное плато, соответствующее переходу от α-твердого раствора к β-фазе гидрида. Гистерезис абсорбции и десорбции рассчитывали как отношение равновесных давлений абсорбции и десорбции. Легирование другими металлами изменяет $p - C - T$ характеристики ИМС – равновесные давления снижаются при замещении никеля марганцем или алюминием и повышаются при замещении лантана церием. Кобальтсодержащий сплав имеет особенность – при определенных концентрациях данного металла происходит образование промежуточной гидридной фазы [185], на что указывает наличие двух участков плато на изотермах. Особенно ярко выражен этот эффект при 60 °C. Следствием этого является значительное уменьшение гистерезиса.

Установлена обратная корреляция давлений с объемом элементарной ячейки (рис. 32). Полученный результат соответствует закономерностям, описанным в литературе [148, 154].

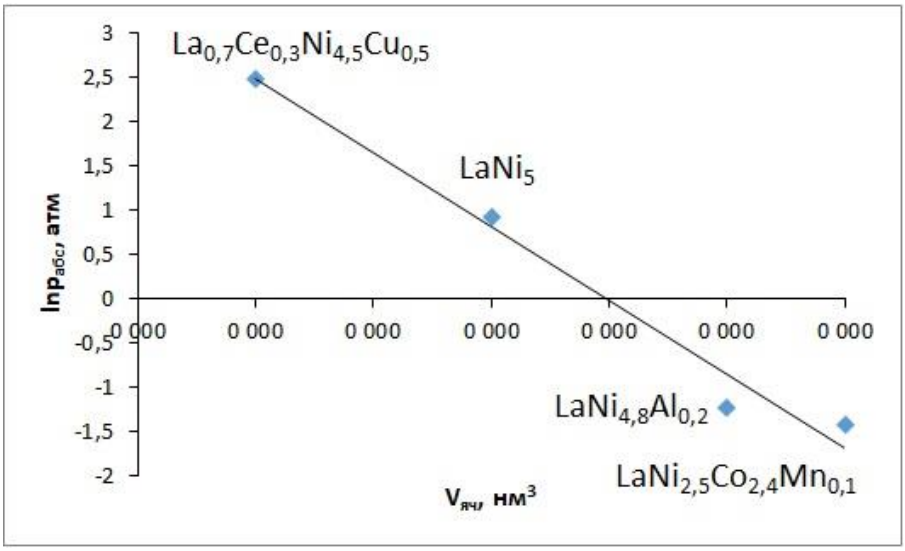


Рис. 32. Логарифмическая зависимость равновесного давления абсорбции (T = 25 °C) водорода от объема элементарной ячейки гидридообразующего ИМС.

Величина гистерезиса снижается при добавлении кобальта и повышается при легировании алюминием. Для всех легированных сплавов заметно уменьшается состав β-гидрида, поскольку в них присутствует меньше центров сорбции водорода, чем в $LaNi_5$ без примесей. При повышении температуры от 25 до 60 °C равновесные давления возрастают для всех исследованных ИМС.

На рис. 33, 34 и 35 изображены изотермы абсорбции и десорбции водорода образцами, подверженными механоактивации, в сравнении с исходными сплавами (T = 25, 40 и 60 °C соответственно).

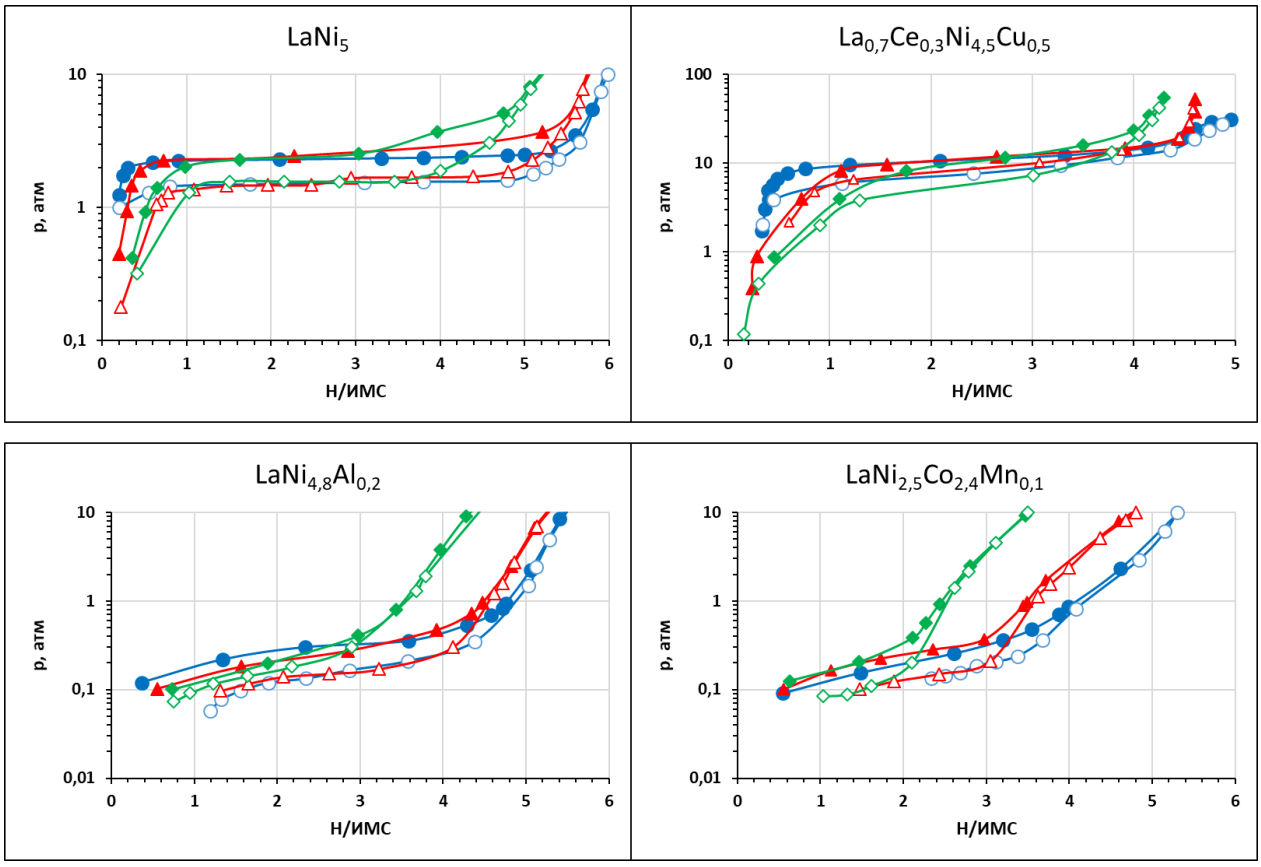


Рис. 33. Изотермы абсорбции-десорбции водорода гидридообразующими ИМС $LaNi_5$ типа до и после механоактивации (T = 25 °C). Круги – исходные сплавы, треугольники – после 1 мин помола, ромбы – после 3 мин помола. Абсорбция – закрашенные символы, десорбция – незакрашенные символы.

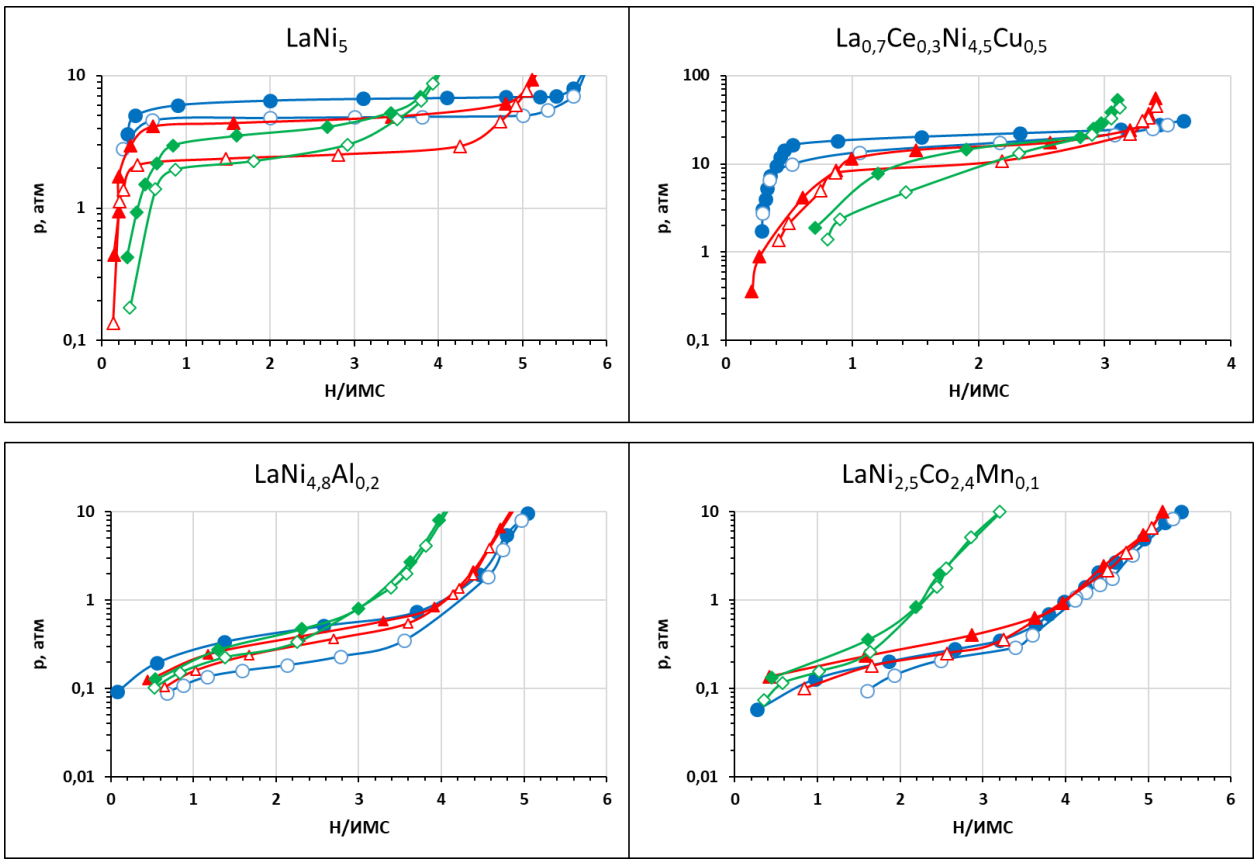


Рис. 34. Изотермы абсорбции-десорбции водорода гидридообразующими ИМС $LaNi_5$ типа до и после механоактивации (T = 40 °C). Круги – исходные сплавы, треугольники – после 1 мин помола, ромбы – после 3 мин помола. Абсорбция – закрашенные символы, десорбция – незакрашенные символы.

После 1 и 3 мин обработки в планетарной шаровой мельнице для всех ИМС наблюдается сокращение длины плато и уменьшение сорбционной емкости по отношению к водороду. Подобное явление было описано в литературе [164-168], однако авторы этих работ исследовали продолжительную механоактивацию сплавов, и такой заметный эффект не ожидалось увидеть при кратковременной обработке. Так как рентгенофазовый анализ не выявил образования аморфных фаз, основной причиной ухудшения водородсорбционной способности может быть присутствие атомов кислорода из воздуха в пустотах между атомами металла, аналогичное тому, что ранее было продемонстрировано в работе [168] для TiFe. Это небольшое количество кислорода находится в состоянии

твердого раствора и не может быть удалено при вакуумировании и манипуляциях в аргоновой атмосфере. Степень снижения водородсорбционной емкости зависит от состава ИМС и наиболее ярко проявляется в системах с низким давлением десорбции – $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ и $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$. Наиболее вероятно, что эти ИМС, обладающие увеличенным объемом элементарной ячейки, легче вмещают атомы кислорода, которые блокируют потенциальные центры сорбции водорода.

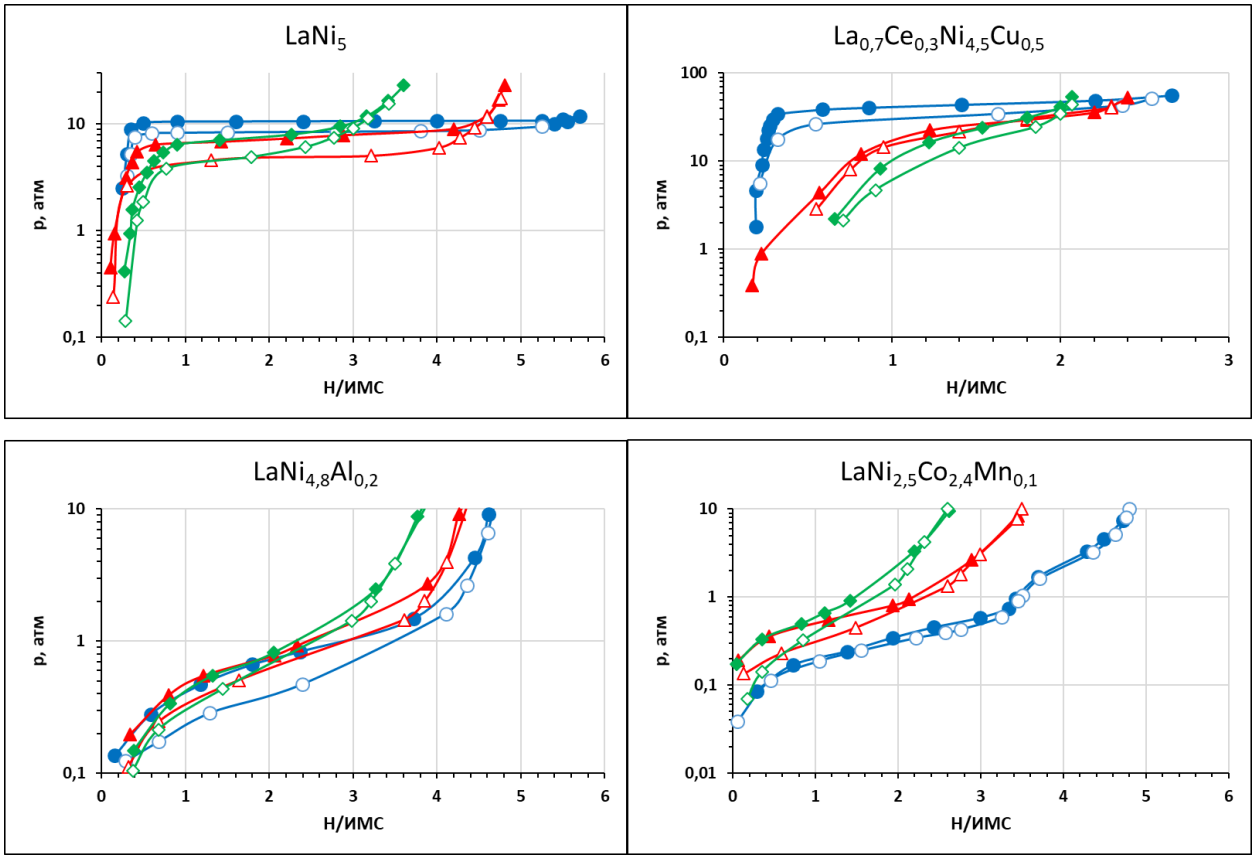


Рис. 35. Изотермы абсорбции-десорбции водорода гидридообразующими ИМС $LaNi_5$ типа до и после механоактивации (T = 60 °C). Круги – исходные сплавы, треугольники – после 1 мин помола, ромбы – после 3 мин помола. Абсорбция – закрашенные символы, десорбция – незакрашенные символы.

Кроме того, равновесные давления абсорбции и десорбции практически не меняются в ходе механоактивации при комнатной температуре, однако систематически

снижаются при 40 и 60 °С для сплавов $LaNi_5$ и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$ (рис. 34-35). Природа этого явления до конца не установлена, и необходимы дальнейшие исследования.

При одних и тех же давлениях в большинстве случаев после механоактивации содержание водорода в сплаве снижается. Исключения возникают, только когда происходит сжатие изотермы вследствие уменьшения состава гидрида, и выбранное давление соответствует уже другому ее участку (например, до механоактивации находится на плато, а после – в β-области).

Из зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода от температуры были рассчитаны энтальпии и энтропии этих процессов с помощью уравнения Вант-Гоффа. Давления, соответствующие середине двухфазного α + β плато изотерм, были выбраны в расчетах в качестве экспериментального параметра, характеризующего равновесие. Результаты расчетов представлены в Таблице 16.

Таблица 16. Термодинамические характеристики системы «гидридообразующее ИМС – водород» до и после механоактивации.

ИМС	Время МА, мин	$-\Delta H_{абс}$, кДж/моль	$\Delta H_{дес}$, кДж/моль	$-\Delta S_{абс}$, Дж/моль•К	$\Delta S_{дес}$, Дж/моль•К
$LaNi_5$	0	30(1)	31(2)	104(5)	108(7)
	1	27(1)	30(2)	99(5)	103(7)
	3	27(1)	28(2)	96(5)	97(5)
$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	0	33(1)	38(1)	99(6)	110(7)
	1	31(1)	35(1)	92(6)	102(7)
	3	30(1)	37(1)	90(6)	107(7)
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	0	33(2)	34(1)	100(5)	100(5)
	1	32(2)	33(1)	97(5)	98(5)
	3	31(2)	32(1)	91(5)	92(5)
$La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$	0	28(1)	30(2)	106(5)	108(7)
	1	20(2)	23(2)	89(5)	95(7)
	3	18(2)	21(2)	82(5)	88(7)

Как следовало ожидать, абсолютные значения энтальпии снижаются при уменьшении параметров элементарной ячейки в ряду $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ – $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ – $LaNi_5$ – $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$. Подобная тенденция была ранее продемонстрирована для широкого круга сплавов AB_5 типа [153]. Различия в термодинамических параметрах абсорбции и десорбции находятся в пределах ошибки.

Воздействие механоактивации на энтальпию гидридообразования зависит от состава сплавов. Для металлогидридных систем с высокими равновесными давлениями ($LaNi_5$ – H_2 и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$ – H_2) наблюдается небольшое снижение модуля энтальпии уже после 1 мин обработки. Поскольку при механоактивации сплавов $LaNi_5$ типа не образуются аморфные фазы, то данный факт может быть связан с присутствием растворенных атомов кислорода в кристаллической решетке ИМС, затрудняющих абсорбцию водорода [168]. В случае сплавов с низкими равновесными давлениями ($LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ – H_2 и $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ – H_2) подобного эффекта не обнаружено.

Полученные результаты позволяют понять, какие сплавы наиболее подходят в качестве наполнителей для композиционных мембран, предназначенных для газоразделения при различных условиях. Согласно результатам в Таблицах 14, 15 и 16, для применения при низких давлениях и температурах наиболее подходит ИМС $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$. После 1 мин механоактивации для него наблюдаются наименьшее увеличение объема при гидрировании и наибольшая сорбционая емкость по отношению к водороду (при T = 25 ^{o}C, p = 0,5 – 1 атм). Кроме того, термодинамические параметры алюминийсодержащего сплава практически не изменяются при механоактивационной обработке.

При более высоких давлениях самыми перспективными являются сплавы $LaNi_5$ и $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$. Поскольку более продолжительная механоактивация приводит к

меньшему увеличению объема при абсорбции водорода, более эффективное сопряжение между наполнителем и полимером в этом случае может быть достигнуто при использовании интерметаллида, обработанного в течение 3 мин.

4.2.2. Композиционные мембраны, полученные методом инверсии фаз

Композиционные мембраны, содержащие ИМС $LaNi_5$ типа, получали двумя различными методами: инверсии фаз и прессования. Поэтапная схема изготовления обоими способами представлена на рис. 36.

Методом инверсии фаз были изготовлены мембраны на основе полимеров: полисульфона ПСК-1, полиэфиримида Extem® и сополиэфиримида Siltem®. Исходная концентрация полимера в растворе составляла 25 мас. %. В качестве наполнителей выступали интерметаллические сплавы $LaNi_5$ и $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$. Концентрация ИМС составляла 20 мас. %. Использовались два метода формования пленочных образцов: сухой и сухо-мокрый.

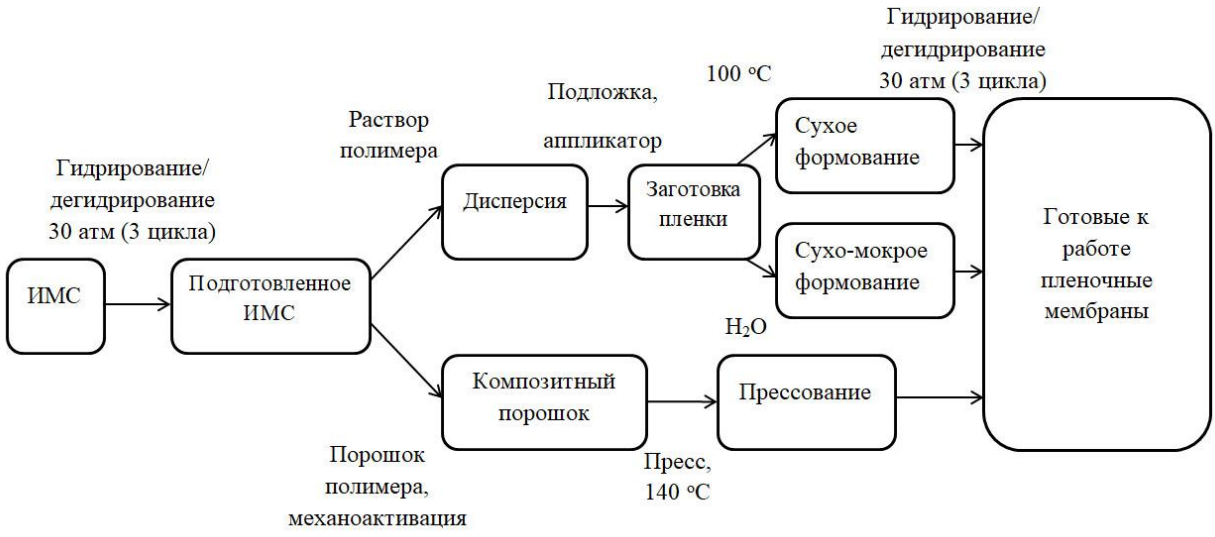


Рис. 36. Схема получения композиционных пленочных мембран, содержащих гидридообразующие ИМС.

4.2.2.1. Морфология мембран, полученных методом инверсии фаз

Структуру мембран, содержащих гидридообразующие ИМС, исследовали на сканирующем электронном микроскопе, оборудованном двумя детекторами: вторичных и отраженных электронов. Частицы интерметаллида неразличимы в полимерной массе, и их обнаружение не представляется возможным с использованием стандартного детектора вторичных электронов, так как полимер обволакивает вкрапления наполнителя со всех сторон (рис. 37, а). Напротив, с помощью детектора отраженных электронов можно сделать снимки с ярко выраженными частицами ИМС (рис. 37,б). Это связано с тем, что атомный номер составляющих гидридообразующего сплава превышает таковой у элементов, образующих полимер (углерод, кислород, азот, сера). Присутствие металла в данных частицах было подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии: установлено, что в них содержится 16% ат. лантана и 84% ат. никеля.

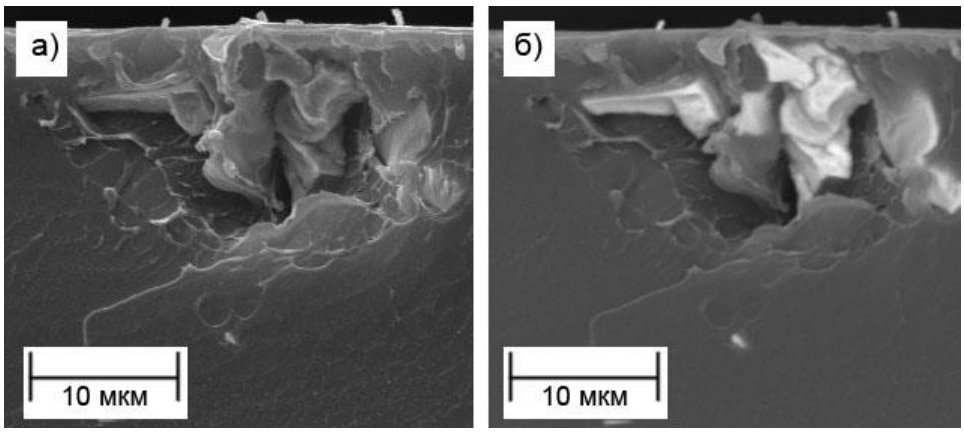


Рис. 37. Изображения СЭМ хрупкого скола композиционных мембран на основе Extem® и $LaNi_5$, полученных с помощью детекторов вторичных (а) и отраженных (б) электронов. Сухое формование, содержание ИМС в мембране – 20% мас.

Морфология композиционных мембран на основе $LaNi_5$, полученных методом сухого формования, приведена на рис. 38. Частицы ИМС образуют включения в плотной, равномерной структуре полимера.

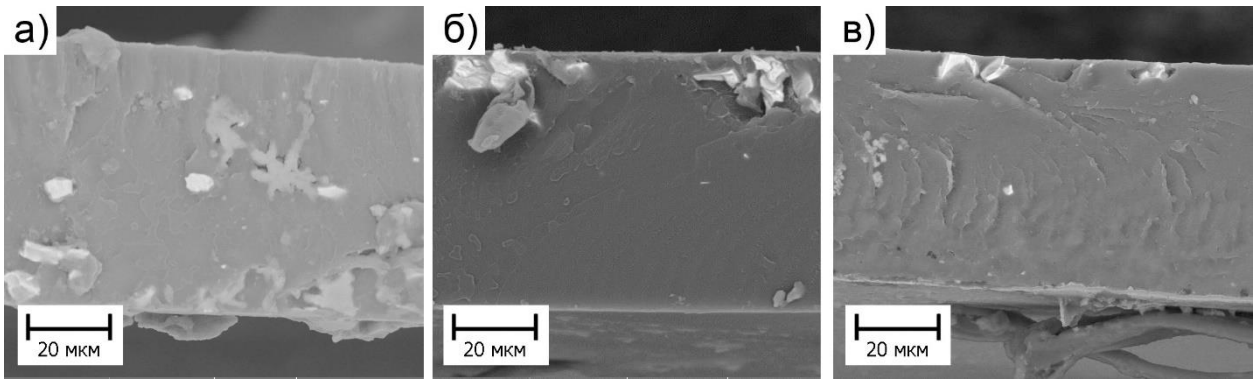


Рис. 38. Микрофотографии хрупкого скола композиционных мембран, содержащих 20% $LaNi_5$ и полученных методом сухого формования. Полимерные связующие: ПСК-1 (а), Extem® (б), Siltem® (в).

Морфология образцов, изготовленных методом сухо-мокрого формования, представлена на рис. 39. Как и в случае мембран на основе Siltem® и MIL-101, при сухо-мокром формовании образуется пористая морфология с широкими каналами бутылочного типа. Ввиду жесткой структуры ПСК-1 перегородки каналов являются более пористыми, чем в структуре Siltem® и Extem®. В мембранах на основе всех полимеров частицы $LaNi_5$ распределены в объеме пленки.

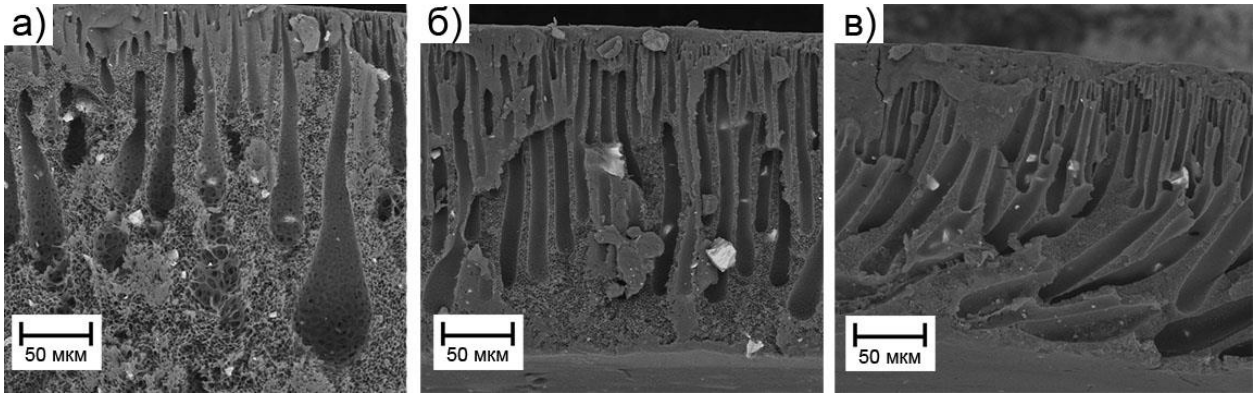


Рис. 39. Микрофотографии хрупкого скола композиционных мембран на основе $LaNi_5$, полученных методом сухо-мокрого формования. Полимерные связующие: ПСК-1 (а), Extem® (б), Siltem® (в).

4.2.2.2. Газотранспортные свойства мембран, полученных методом инверсии фаз

Поскольку процесс приготовления композиционных мембранных материалов приводит к частичной пассивации гидридообразующего интерметаллического соединения, для восстановления абсорбционной способности мембранные пленки были подвержены гидрированию-дегидрированию в жестких условиях (p = 30 атм), которых невозможно достичь в установке для определения газотранспортных характеристик (p = 1 атм). Всего проводили три цикла гидрирования-дегидрирования.

Газотранспортные характеристики мембран, содержащих гидридообразующие ИМС и полученных методом сухого формования, представлены в Таблице 17. Проницаемость была определена как для негидрированных, так и для гидрированных образцов. Для сравнения были исследованы газотранспортные свойства соответствующих полимерных мембран, не содержащих ИМС. До гидрирования газотранспортные свойства мембран на основе всех трех полимеров улучшаются лишь незначительно при введении 20 мас. %. ИМС. Небольшое повышение проницаемости происходит по отношению ко всем газам в одинаковой степени. Результат не меняется в зависимости от разных интерметаллических соединений. Этот эффект связан не с действием наполнителя, а с изменением морфологии полимерной матрицы и состоянием межфазной границы металл/полимер. Наибольшие изменения наблюдаются для ПСК-1, жесткие полимерные цепи которого не обеспечивают необходимого сопряжения с частицами ИМС (рис. 40). Однако эти дефекты не оказывают значительного влияния на структуру и не меняют механизм газопереноса. Это следует из сопоставления селективностей CO_2/CH_4, значения которых больше 1 как для исходных полимеров, так и для композитов с ИМС. Таким образом, и в полимерных, и в композиционных мембранах механизм транспорта газа является одинаковым – сорбционно-диффузионным.

Таблица 17. Газотранспортные свойства композиционных мембран, содержащих гидридообразующие ИМС и полученных сухим методом формования. T = 25 °C.

Полимер	ИМС	Содержание ИМС, мас. %	Коэффициент проницаемости P, Баррер				Идеальная селективность α	
			H_2	He	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4
ПСК-1	- [68-69]	-	13,2	-	7,7	0,25	1,7	52,8
	-	-	15	13	6,5	0,54	2,3	27,8
	$LaNi_5$	20 негидрир.	17	15	6,7	0,68	2,5	25,0
		20 гидрир.	2600	2700	1800	310	1,4	8,3
	$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	20 негидрир.	16	15	6,9	0,77	2,4	21,2
		20 гидрир.	3530	2030	950	150	3,7	23,5
Extem®	- [72]	-	-	-	3,28	0,13	-	-
	-	-	3,5	3,3	2,3	1,2	3,7	2,9
	$LaNi_5$	20 негидрир.	9,0	10	3,0	2,0	3,0	4,5
		20 гидрир.	7000	3700	2400	3800	2,9	1,8
Siltem®	- [71]	-	19	-	34	10	0,6	1,9
	-	-	16	15	56	19	0,3	0,8
	$LaNi_5$	20 негидрир.	20	13	70	25	0,3	0,8
		20 гидрир.	2680	1450	781	1830	3,4	1,5

Предварительная обработка наполнителя с помощью трех циклов гидрирования-дегидрирования приводит к увеличению проницаемости пленок по отношению ко всем исследованным газам на 2–3 порядка. Селективность по отношению к водороду при активации значительно снижается в случаях ПСК-1 и Extem® и при использовании разных сплавов в качестве наполнителя, что говорит о росте проницаемости не за счет сорбционных свойств ИМС, а за счет нарушения структуры мембраны. При активации водородом происходит объемное расширение гидридообразующего ИМС, что приводит к образованию дефектов на границе раздела фаз. Степень повышения проницаемости коррелирует с жесткостью полимерных цепей. Чем меньше сопряжение полимерной матрицы с частицами ИМС, тем сильнее возрастает проницаемость.

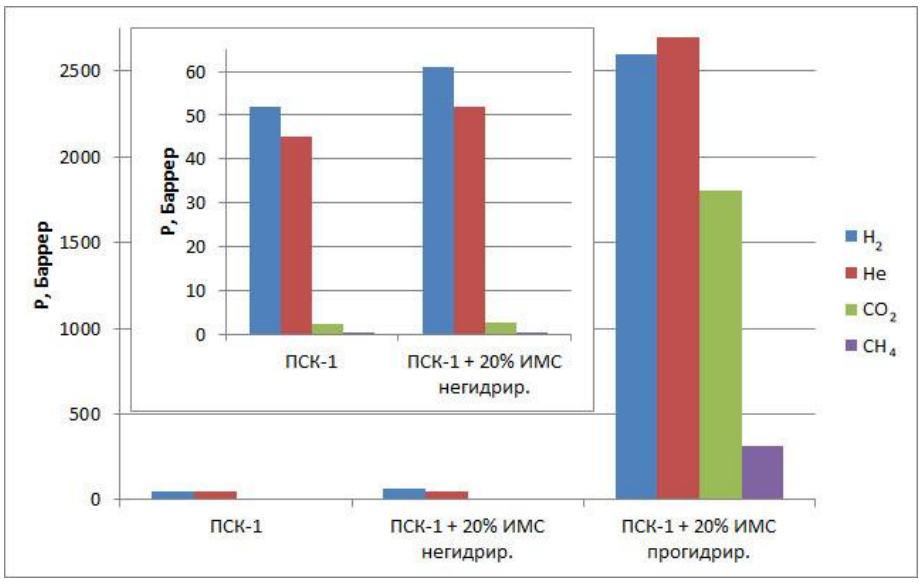


Рис. 40. Газотранспортные характеристики композиционных мембран на основе ПСК-1 и $LaNi_5$ (20% мас.), полученной сухим методом формования. T = 25 °C.

Газотранспортные свойства пленочных мембран, изготовленных методом сухо-мокрого формования, приведены в Таблице 18. Проницаемость данных образцов превосходит таковую у мембран, полученных сухим формованием, на 2 порядка. Этот факт объясняется различиями морфологии пленок, изготовленных разными методами. Подобная закономерность наблюдалась и для мембран, содержащих МОКП. Добавление 20% гидридообразующего ИМС повышает проницаемость пленок по отношению ко всем исследованным газам на 1–2 порядка – в меньшей степени, чем в случае сухого формования. При этом значительные изменения проницаемости наблюдаются и для негидрированных образцов, что говорит об образовании заметных дефектов в пористой структуре еще до расширения и сужения частиц наполнителя. В результате предварительного гидрирования мембраны в автоклаве при 30 атм происходит диспергирование частиц ИМС, и проницаемость возрастает в еще большей степени. Следует добавить, что измерения проницаемости мембран на основе Siltem® оказались невозможными вследствие нарушения непрерывного слоя пленки после активации.

Таблица 18. Газотранспортные свойства композиционных мембран, содержащих гидридообразующие ИМС и полученных сухо-мокрым методом формования. T = 25 °C.

Полимер	ИМС	Содержание $LaNi_5$, мас. %	Коэффициент проницаемости P, 10^3 Баррер				Идеальная селективность α	
			H_2	He	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4
ПСК-1	-	-	21	15	4	6	4,8	3,3
	$LaNi_5$	20 неактивир.	500	750	200	340	2,5	1,5
		20 активир.	6200	7600	8900	7200	0,7	0,9
	$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	20 неактивир.	600	800	160	250	3,8	2,4
		20 активир.	7000	8500	9100	8400	0,8	0,8
Extem®	-	-	300	12	39	66	7,7	4,5
	$LaNi_5$	20 неактивир.	560	80	71	110	7,5	5,1
		20 активир.	1100	240	140	190	7,9	5,8
Siltem®	-	-	15	10	37	53	0,4	0,3
	$LaNi_5$	20 неактивир.	330	240	150	230	2,2	1,4
		20 активир.	-	-	-	-	-	-

Таким образом, при предварительном гидрировании-дегидрировании композиционных мембран, полученных методом инверсии фаз, происходит изменение структуры материала и образование дефектов, наблюдается значительное повышение проницаемости по отношению ко всем исследованным газам при отсутствии желаемого роста селективности по отношению к водороду. Такой эффект проявляется для всех исследованных полимеров.

4.2.3. Композиционные мембраны, полученные твердофазным методом

4.2.3.1. Морфология и физико-химические свойства мембран

Твердофазным методом получили материалы на основе полиэтилена и гидридообразующих сплавов $LaNi_5$, $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ и $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$. Полиэтилен отличается низкой газопроницаемостью, что позволит получить композиционную мембрану, в которой наполнитель обеспечивает высокоселективное выделение водорода из газовых смесей.

Смесь порошков полиэтилена и предварительно гидрированного интерметаллида подвергали механоактивации в шаровой мельнице на протяжении 3 мин. Результатом механической обработки стал порошок с частицами ИМС размером 10 – 15 мкм (рис. 41, а). Этот композит подвергали прессованию при температуре 140^{o}C, превышающей температуру плавления полиэтилена, в ходе чего были получены пленочные мембраны с плотной структурой, где частицы интерметаллида равномерно распределены внутри полимерной матрицы (рис. 41, б-в).

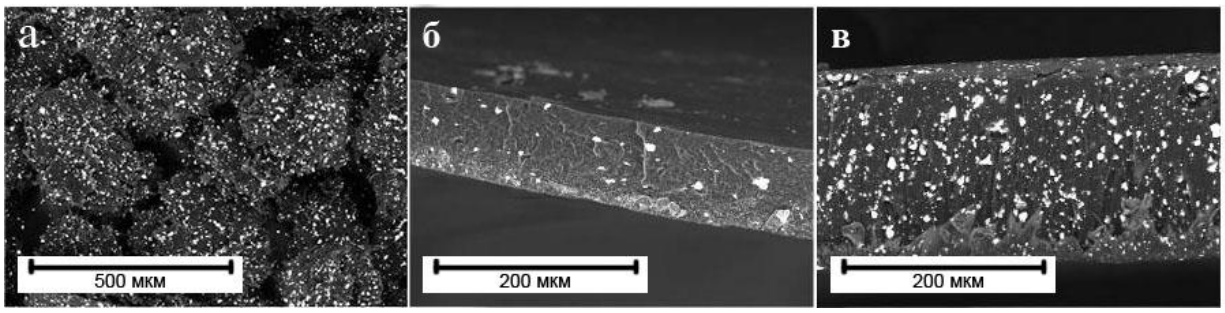


Рис. 41. Микрофотографии композитов на основе полиэтилена и $LaNi_5$: молотый в течение 3 мин композитный порошок, содержащий 50 мас. %. $LaNi_5$ (а), хрупкий скол мембранных пленок, содержащих 10 мас. % (б) и 50 мас. % (в) $LaNi_5$.

Согласно результатам РФА (рис. 42), в композите, полученном после механоактивационной обработки, и в композиционной мембране присутствуют

характеристические пики и ПЭ, и $LaNi_5$, соответствующие литературным данным [184, 186]. Это означает, что механоактивация и формование мембранной пленки не меняют фазовый состав исходных соединений, что подтверждается рассчитанными параметрами элементарной ячейки, приведенными в Таблице 19.

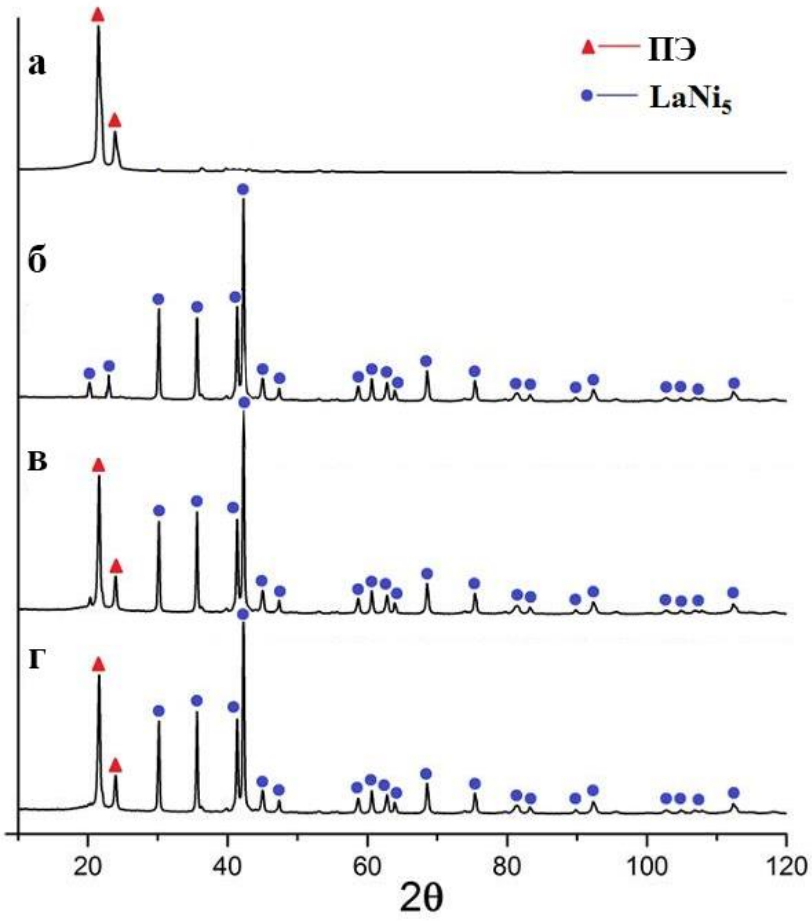


Рис. 42. Дифрактограммы исходных веществ и их композитов: порошок полиэтилена (а), порошок $LaNi_5$ после гидрирования-дегидрирования (б), композитный порошок ПЭ + 50% $LaNi_5$ после механоактивации (в), композиционная мембрана на основе ПЭ, содержащая 50% $LaNi_5$ (г).

Таблица 19. Структурные и микроструктурные параметры полиэтилена, $LaNi_5$ и композиционных материалов.

Фаза		*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм
Полиэтилен [186]		0,742	0,494	0,254
Полиэтилен		0,745(2)	0,462(2)	0,256(2)
$LaNi_5$ [184]		0,501	0,501	0,398
$LaNi_5$ (после гидрирования-дегидрирования)		0,504(1)	0,504(1)	0,402(1)
Композит ПЭ + 50 мас. %. $LaNi_5$	ПЭ	0,742(3)	0,494(3)	0,255(3)
	$LaNi_5$	0,504(2)	0,504(2)	0,402(2)
Мембрана ПЭ + 50 мас. % $LaNi_5$	ПЭ	0,742(3)	0,495(3)	0,258(3)
	$LaNi_5$	0,504(2)	0,504(2)	0,403(2)

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии представлены на рис. 43. Композитный порошок, содержащий ПЭ и $LaNi_5$, и прессованная композиционная мембрана стабильны до 120 ^oC: в указанном интервале температур не наблюдается видимых термических эффектов, связанных с химическими превращениями компонентов.

Теплоты плавления композитов, полученные из данных ДСК, и рассчитанные из них степени кристалличности полиэтилена в соответствующих материалах приведены в Таблице 20. Теплота плавления 100%-кристаллического полиэтилена равна 286,4 Дж/г [187]. Согласно данным Таблицы 20, степень кристалличности полиэтилена снижается с 75–76% до 71–72% при переходе от исходного порошка к мембранам вне зависимости от присутствия $LaNi_5$. Это означает, что термопрессование влияет на кристаллическую структуру полимера.

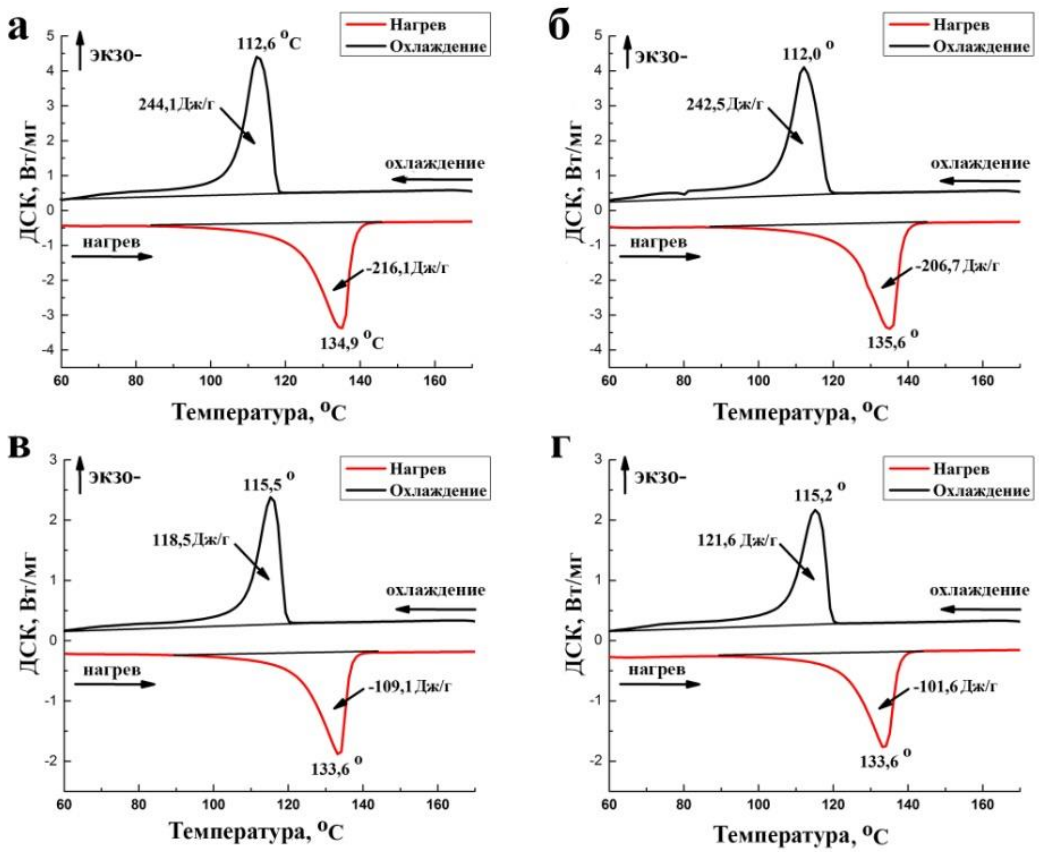


Рис. 43. Данные ДСК порошка полиэтилена (а), полиэтиленовой мембраны (б), композитного порошка ПЭ + 50 мас. %. $LaNi_5$ (в), мембраны на основе ПЭ, содержащей 50% $LaNi_5$ (г).

Таблица 20. Значения теплоты плавления и степени кристалличности полиэтилена в порошке, мембранной пленке и композитах с $LaNi_5$.

Образец	Теплота плавления ΔH, Дж/г	Степень кристалличности полиэтилена I, %
Порошок ПЭ	216,1	75
Мембрана ПЭ	206,7	72
Композит ПЭ + 50% $LaNi_5$	109,1	76
Мембрана ПЭ + 50% $LaNi_5$	101,6	71

4.2.3.2. Газотранспортные свойства мембран

Газотранспортные характеристики пленочных мембран на основе ПЭ и гидридообразующих ИМС приведены в Таблице 21.

Таблица 21. Газопроницаемость и селективность гидрированных композиционных мембран на основе полиэтилена и гидридообразующих ИМС, полученных твердофазным методом. T = 25 ^{o}C.

Наполнитель	Доля ИМС, мас. %	Коэффициент проницаемости *P*, Баррер				Идеальная селективность α	
		H_2	N_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4
- [51]	0	1,7	0,17	3,8-5,7	-	0,3	-
-	0	1,84	0,18	2,22	0,44	0,8	4,2
$LaNi_{4,8}Al_{0,2}$	10	1320	20	10	7	132	188
	30	1508	27	18	8	83	167
	50	1720	86	4	150	40	11,5
$LaNi_5$	10	52	0,17	1,33	0,53	39,1	98,1
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	10	45	0,50	1,50	0,68	30,0	66,2

Введение 10% $LaNi_5$, $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ и $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ с предварительной механоактивацией смеси компонентов практически не изменяет проницаемость по отношению ко всем газам. Однако реактивация композиционного материала водородом посредством 3 циклов гидрирования-дегидрирования в жестких условиях приводит к росту проницаемости по отношению к этому газу (рис. 44) при незначительном повышении проницаемости для остальных газов. Таким образом, механоактивация обеспечивает оптимальное сопряжение между полиэтиленовой матрицей и частицами ИМС, при котором формируется плотная структура, не разрушающаяся от воздействия водорода. Мембраны, полученные аналогичным способом, но без механоактивации, обладают низкой селективностью вне зависимости от концентрации наполнителя.

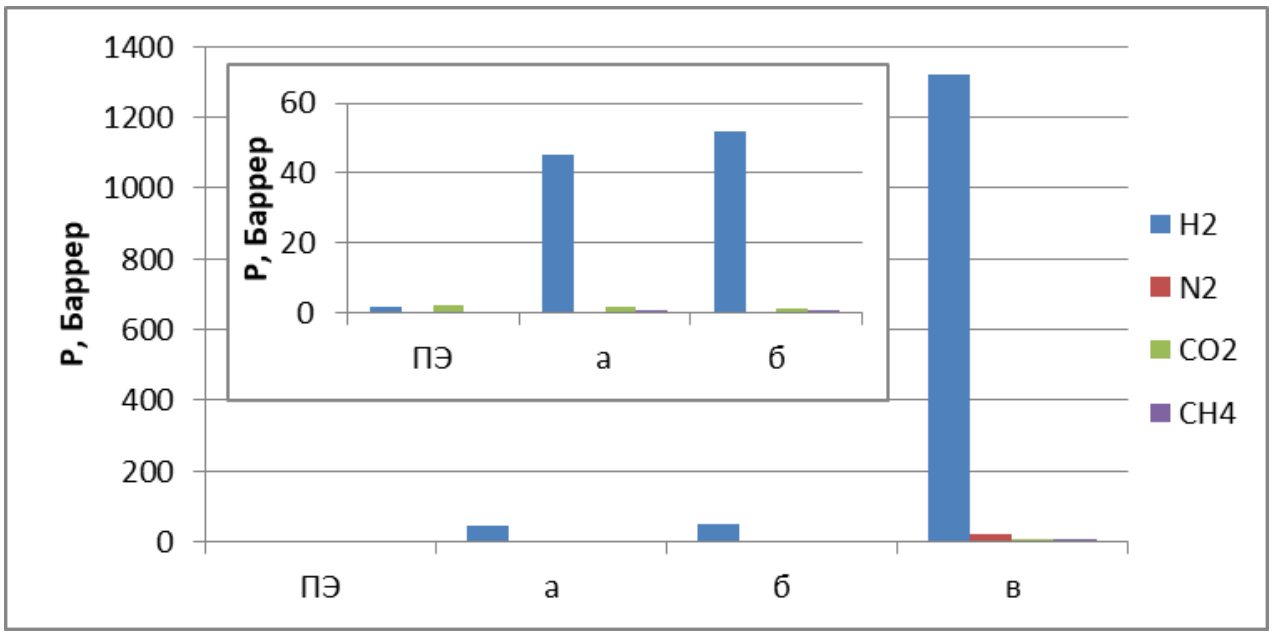


Рис. 44. Коэффициенты проницаемости мембран на основе полиэтилена и ИМС, полученных твердофазным методом и подверженных 3 циклам гидрирования-дегидрирования. Сплав: $LaNi_5$ (а), $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ (б), $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ (в). Концентрация ИМС: 10% мас. p = 1 атм, T = 25 ^oC.

Наиболее значительный рост проницаемости по отношению к водороду зафиксирован в случае $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$ и составляет 3 порядка. Селективность H_2/CO_2 таких пленок равняется 132, а селективность H_2/CH_4 – 188. Это связано с водородсорбционными характеристиками алюминийсодержащего сплава, которые в максимальной степени соответствуют условиям мембранного газоразделения (см. раздел 4.2.1). Кроме того, для этого ИМС объемное расширение элементарной ячейки при гидрировании является минимальным среди использованных сплавов, что снижает напряжение в полимерной матрице при воздействии водорода и предотвращает образование дефектов на межфазной границе наполнитель/полимерное связующее. Близкие результаты получены для двух интерметаллических сплавов, обладающих разными равновесными давлениями абсорбции водорода при 25 ^oC – 2,35 ($LaNi_5$) и 0,24 атм ($LaNi_{4,8}Al_{0,2}$) соответственно. Следовательно,

проницаемость по отношению к водороду не определяется давлением, при котором образуется β-гидрид.

Установлено, что оптимальная концентрация ИМС в мембранах – 10 мас. %, при которой достигается лучшее соотношение проницаемости и селективности по отношению к водороду. При повышении концентрации ИМС до 50 мас. % проницаемость по отношению ко всем газам увеличивается, а селективность – падает. Наиболее вероятно, что высокое содержание наполнителя приводит к образованию дефектов на границе между металлом и полимером, которые снижают эффективность газоразделения.

Кроме того, было исследовано влияние температуры на проницаемость и селективность композиционных полиэтиленовых мембран (Таблица 22). Измерения были проведены при 25, 40 и 60 ^{o}C. Как видно из таблицы, одна и та же закономерность наблюдается как для образцов из чистого полиэтилена, так и для композитов, содержащих разные гидридообразующие ИМС: при повышении температуры возрастает проницаемость по отношению к гелию, азоту, диоксиду углерода и метану. Это связано с размягчением полимерной структуры при нагревании [149], вследствие чего матрица становится более проницаемой для всех газов. Проницаемость по отношению к водороду в композиционных пленках, наоборот, снижается при росте температуры. Данный факт предположительно обусловлен повышением равновесного давления абсорбции водорода гидридообразующими ИМС с ростом температуры (рис. 31). С учетом вышеперечисленных тенденций при переходе от 25 к 60 ^{o}C селективность разделения водорода композиционными мембранами снижается. Следовательно, можно сделать вывод, что 25 ^{o}C – оптимальная температура для мембран на основе полиэтилена и гидридообразующих ИМС.

Таблица 22. Влияние температуры на газотранспортные свойства композиционных мембран, полученных твердофазным методом. Концентрация наполнителя: 10 мас. %.

Наполнитель	T, °C	Коэффициент проницаемости *P*, Баррер					Идеальная селективность α	
		H_2	He	N_2	CO_2	CH_4	H_2/CO_2	H_2/CH_4
-	25	1,84	1,51	0,18	2,22	0,44	0,8	4,2
	40	2,57	1,88	0,31	3,15	0,80	0,8	3,2
	60	4,81	3,57	0,64	5,55	1,67	0,9	2,9
$LaNi_5$	25	52	1,10	0,17	1,33	0,53	39,1	98,1
	40	50	1,76	0,35	2,81	0,78	17,8	64,1
	60	46	2,94	0,76	5,27	1,68	8,7	27,4
$LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$	25	45	1,20	0,50	1,50	0,68	30,0	66,2
	40	41	2,31	0,60	3,55	1,20	11,5	34,2
	60	36	3,44	0,74	4,87	1,66	7,4	21,7

Таким образом, при механоактивации ИМС переводится в ультрадисперсное состояние, обеспечивающее сопряжение с полимером. После гидрирования в жестких условиях проницаемость по отношению к водороду резко возрастает. Наиболее высокие селективности достигнуты для образцов, содержащих 10% $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, что связано с водородсорбционными свойствами этого сплава, наиболее соответствующими рабочим условиям. Оптимальная концентрация гидридообразующего ИМС в мембранах – 10 мас. %, а оптимальная температура для газоразделения – 25 °C. Полученные данные позволят адаптировать гидридообразующие ИМС для использования в композиционных мембранах в различных условиях.

5. Выводы

1. Впервые получены методом инверсии фаз (сухое и сухо-мокрое формование) композиционные пленочные мембраны на основе полиэфиримидов Ultem® и Siltem® с МОКП MIL-101 и ZIF-8 в качестве активных наполнителей. Показано, что мембрана на основе Siltem® и 10% MIL-101, полученная сухим формованием, обладает наилучшей идеальной селективностью α= 4,6 для системы CO_2-CH_4.
2. В результате исследования влияния воды и амидных растворителей ДМФА, ДМАА и NMP на газосорбционные свойства MIL-101 и ZIF-8 установлено, что степень подавления адсорбционной способности МОКП определяется соотношением степеней гидрофильности растворителя и пористого каркаса.
3. Показано, что кратковременная (до 3 минут) механоактивация ИМС $LaNi_5$, $La_{0,7}Ce_{0,3}Ni_{4,5}Cu_{0,5}$, $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$, $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ приводит при сохранении фазового состава к существенному уменьшению объемного эффекта гидридообразования за счет высокой концентрации дефектов кристаллической структуры.
4. Впервые получены методом инверсии фаз композиционные мембранные материалы на основе полимеров ПСК-1, Extem® и Siltem® с гидридообразующими ИМС $LaNi_5$ типа в качестве наполнителей. Показано, что предварительная водородная обработка мембраны приводит к изменению механизма транспорта газов при значительном увеличении проницаемости без ожидаемого повышения селективности из-за недостаточной адгезии на межфазной границе матрица/наполнитель.
5. Разработан новый твердофазный метод изготовления композиционных мембран на основе полиэтилена и ИМС $LaNi_5$ типа. Установлено, что механоактивация обеспечивает оптимальное сопряжение компонентов, необходимое для получения бездефектных материалов, устойчивых к воздействию водорода. Показано, что наилучшие селективности разделения H_2/CH_4 и H_2/CO_2 ($\alpha_{H2/CH4}$ = 188, $\alpha_{H2/CO2}$ = 132) достигаются для мембран, содержащих 10% ИМС $LaNi_{4,8}Al_{0,2}$.

6. Список литературы

[1] C.J.M. van Rijn, Chapter 1 Overview membrane technology, Membrane Science and Technology, 10 (2004), 1 – 23.

[2] J. Dechnik, J. Gascon, C.J. Doonan et al, Mixed-matrix membranes, Angewandte Chemie International Edition, 56 (2017), 9292–9310.

[3] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 156 (1866), 399–439.

[4] S. von Wroblewski, Über die Natur der Absorption der Gase durch Flussigkeiten unter Hohen Drucken, Annalen der Physik und Chemie, 8 (1879), 29–52.

[5] М. Мулдер, Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. п/р Ю.П. Ямпольского, В.П. Дубяги, М.: Мир, 1999, 513 с.

[6] S. Matteucci, Yu.P. Yampolskii, B.D. Freeman et al, Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, London: Wiley, 2006, P. 1–47.

[7] J.H. Petropoulos, Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers, Polymeric Gas Separation Membranes, Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii, Boca Raton: CRC Press, 1994, P. 17.

[8] В.В. Тепляков, А.Ю. Алентьев, А.В. Воробьев и др., Параметры селективного газопереноса в мембранных полимерных материалах, Издательский Дом МГУ, 2006. 36 с.

[9] K. Ghosal, B.D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: an overview, Polymers for Advanced Technologies, 5 (1994), 673–697.

[10] L. Sha, B.T. Low, T.S. Chung et al, Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future, Journal of Membrane Science, 327 (2009), 18–31.

[11] E. Favre, Polymeric membranes for gas separation. In: Comprehensive membrane science and engineering, Elsevier, 2010, 155–212.

[12] S.A. Stern, The “barrer” permeability unit, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 6 (1968), 1933–1934.

[13] S.C.A. Kluiters, Status review on membrane systems for hydrogen separation: Intermediate report, ECN, 2004, P. 29.

[14] A.Yu. Alentiev, I.G. Economou, E.Sh. Finkelshtein et al, Transport properties of silmethylene homo-polymers and random copolymers: experimental measurements and molecular simulation, 45 (2004), 6933–6944.

[15] H.B.T. Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, Dalton Transactions, 41 (2012), 14003–14027.

[16] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, Journal of Membrane Science, 62 (1991), 165–185.

[17] L.M. Robeson, The upper bound revisited, Journal of Membrane Science, 320 (2008), 390–400.

[18] R. Swaidan, B. Ghanem, I. Pinnau, Fine-tuned intrinsically ultramicroporous polymers redefine the permeability/selectivity upper bounds of membrane-based air and hydrogen separations, ACS Macro Letters, 4 (2015), 947–951.

[19] B. Comesaña-Gándara, J. Chen, C. Grazia Bezzu et al, Redefining the Robeson upper bounds for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity, Energy & Environmental Science, 12 (2019), 2733–2740.

[20] B.D. Freeman, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, Macromolecules, 32 (1999) 375–380.

[21] L.M. Robeson, B.D. Freeman, D.R. Paul et al, An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis, Journal of Membrane Science, 341 (2009), 178–185.

[22] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura et al, Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review, Separation and Purification Technology, 75 (2010), 229–242.

[23] J. Caro, Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?, Current Opinion in Chemical Engineering, 1 (2011), 77–83.

[24] J. Gascon, F. Kapteijn, Metal-organic framework membranes—high potential, bright future?, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010), 1530–1532.

[25] G. Dahe, R.S. Teotia, J.R. Bellare, The role of zeolite nanoparticles additive on morphology, mechanical properties and performance of polysulfone hollow fiber membranes., Chemical Engineering Journal, 197 (2012), 398−406.

[26] M.K. Purkait, M.K. Sinha, P. Mondal, Stimuli responsive polymeric membranes, Volume 25, 1st Edition, Academic Press, 2018.

[27] E. Drioli, L. Giorno, Membrane operations: innovative separations and transformations, Wiley-VCH, 2009.

[28] H. Strathmann, K. Koch, P. Amar et al, The formation mechanism of asymmetric membranes, Desalination, 16 (1975), 179–203.

[29] R.E. Kesting, Concerning the microstructure of dry-RO membranes, Journal of Applied Polymer Science, 17 (1973), 1771–1785.

[30] D.R. Lloyd, J.W. Barlow, AIChE Symposium Series, 84 (1988), 28–41.

[31] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, Saline Water Conversion, 2 (1962) 117–132.

[32] Z. Lin, D.S. Wragg, R.E. Morris, Microwave-assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions, Chemical Communications, 19 (2006), 2021–2023.

[33] M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith et al, 50th anniversary perspective: Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities, Macromolecules, 50 (2017), 7809–7843.

[34] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li et al, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, Progress in Polymer Science, 32 (2007), 483–507.

[35] T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak et al, Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes, Science, 296 (2002), 519–521.

[36] D.Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results, Journal of Membrane Science, 211 (2003), 311–334.

[37] M. Das, J.D. Perry, W.J. Koros, Gas-transport property performance of hybrid molecular sieve-polymer materials, Industrial and Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 9310–9321.

[38] S. Qiu, L. Wu, G. Shi et al, Preparation and pervaporation property of chitosan membrane with functionalized multiwalled carbon nanotubes, Industrial and Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 11667–11675.

[39] T. Chung, S. Chan, R. Wang et al, Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C_{60} mixed matrix membranes, Journal of Membrane Science, 211 (2003), 91–99.

[40] M. Jia, K.V. Peinemann, R.D. Behling, Preparation and characterization of thin-film zeolite–PDMS composite membranes, Journal of Membrane Sciences, 73 (1992), 119–28.

[41] I.F.J. Vankelecom, E. Mercks, M. Luts M et al, Incorporation of zeolite in polyimide membranes, Journal of Physical Chemistry, 99 (1995), 13187–13192

[42] Y. Li, T.S. Chung, C. Cao et al, The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes. Journal of Membrane Science, 260 (2005), 45–55.

[43] Y. Li, H.M. Guan, T.S. Chung et al, Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes, Journal of Membrane Science, 275 (2006), 17–28.

[44] R. Rastogi, A. Rai, Transport of gaseous mixtures through membranes, Journal of Membrane Science, 7 (1980), 39–46.

[45] E. Adatoz, A.K. Avci, S. Keskin, Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations, Separation and Purification Technology, 152 (2015), 207–237.

[46] J.R. Long, O.M. Yaghi, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. Chemical Society Reviews, 38 (2009), 1213–1214.

[47] C. Janiak, J.K. Vieth, MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), New Journal of Chemistry, 34 (2010), 2366–2388.

[48] A. Fonseca, S. Reijerkerk, J. Potreck et al, Very short functionalized carbon nanotubes for membrane applications. Desalination, 250 (2010), 1150–1154.

[49] J.R. Johnson, W.J. Koros, Utilization of nanoplatelets in organic-inorganic hybrid separation, Separation advantages and formation challenges. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40 (2009), 268–275.

[50] L.Y. Jiang, T.S. Chung, C. Cao et al, Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single- and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes, Journal of Membrane Science, 252 (2005), 89–100.

[51] J. Vital, J.M. Sousa, Polymeric membranes for membrane reactors, Woodhead Publishing Limited, 2013.

[52] M. Ulbricht, H. Susanto, Polymeric membranes for molecular separations, in E. Drioli, L. Giorno, Membrane operations, innovative separations and transformations, Weinheim, Wiley-VCH (2009), 19–43.

[53] А.Ю. Алентьев, В.И. Исаева, М.И. Баркова и др, Синтез новых перспективных полимерных нанокомпозитных материалов для газоразделительных мембран на основе металлорганических каркасных соединений, Бутлеровские сообщения, 35 (2013), 45–49.

[54] J. Liu, M. Liu, J. Lu, Fabrication of polyimide and covalent organic frameworks mixed matrix membranes by in situ polymerization for preliminary exploration of CO_2/CH_4 separation, High Performance Polymers, 31 (2019), 1–8.

[55] B.-S. Ge, T. Wang, H.-X. Sun, Preparation of mixed matrix membranes based on polyimide and aminated graphene oxide for CO_2 separation,

[56] C.O. Blattmann, S.E. Pratsinis, Single-step fabrication of polymer nanocomposite films, Materials (Basel), 11 (2018), 1–9.

[57] R. Mahajan R, W.J. Koros, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers, Polymer Engineering Science, 42 (2002), 1420–1441.

[58] T.C. Merkel, Z. He Z, I. Pinnau et al, Sorption and transport in poly (2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoro-ethylene) containing nanoscale fumed silica, Macromolecules, 36 (2003), 8406–8414.

[59] T.C. Merkel, Z. He, I. Pinnau et al, Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne), Macromolecules, 36 (2003), 6844–6855.

[60] И.С. Милевская, Н.В. Лукашева, Ю.Г. Баклагина, Конформация молекул и формирование надмолекулярной структуры полиимидов, Высокомолекулярные соединения, 34 (1992), 34,10, 99–107.

[61] J.D. Wind, C. Staudt-Bickel, D.R. Paul et al, The effects of crosslinking chemistry on CO_2 plasticization of polyimide gas separation membranes, Industry and Engineering Chemistry Research, 41 (2002), 6139−6148.

[62] M.D. Donohue, B.S. Minhas, S.Y. Lee, Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes, Journal of Membrane Science, 42 (1989), 197−214.

[63] B.W. Rowe, B.D. Freeman, D.R. Paul, Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability, Polymer, 50 (2009), 5565−5575.

[64] С.А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, М.: Химия, 1974, 270 с.

[65] M. Najafi, M. Sadeghi, A. Bolverdi, Gas permeation properties of cellulose acetate/silica nanocomposite membrane, Advanced Polymer Technology, 37 (2018), 2043–2052.

[66] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Membrane gas separation applications in natural gas processing, Fuel, 96 (2012), 15–28.

[67] Y. Alquaheem, A. Alomair, M. Vinoba et al, Polymeric gas-separation membranes for petroleum refining, International Journal of Polymer Science, 2017 (2017), 1 – 19.

[68] S.M. Momeni, M. Pakizeh, Preparation, characterization and gas permeation study of PSf/MgO nanocomposite membrane, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 30 (2013), 589–597.

[69] K. Ghosal, R.T. Chern, B.D. Freeman, Gas permeability of Radel A polysulfone, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 31 (1993), 891–893.

[70] F. Weigelt, P. Georgopanos, S. Shishatskiy et al, Development and characterization of defect-free Matrimid® mixed-matrix membranes containing activated carbon particles for gas separation, Polymers, 51 (2018), 1–21.

[71] N.A. Yankova, M.Yu. Yablokova, L.G. Gasanova et al, Influence of chemical structure on gas separation properties of polymer materials based on polyetherimide Ultem® and silicon-containing copolyetherimide Siltem®, Recent Advances in Petrochemical Science, 3 (2017), 1–4.

[72] J. Xia, S. Liu, P.K. Pallathadka, Structural determination of Extem XH 1015 and its gas permeability comparison with polysulfone and Ultem via molecular simulation, Industrial and Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 12014–12021.

[73] H.B.T. Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, A method for increasing permeability in O_2/N_2 separation with mixed-matrix membranes made of water-stable MIL-101 and polysulfone, Chemical Communications, 48 (2012), 2140–2142.

[74] А.В. Сидорович, Ю.Г. Баклагина, В.П. Стадник и др., Мезоморфное состояние полиамидокислот, Высокомолекулярные соединения, 23 (1981), 1010–1016.

[75] D. Eiras, Y. Labreche, L.A. Pessana, Ultem®/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separation: transport and physical properties, Materials Research, 401 (2016), 76 – 82.

[76] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo et al, Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO_2 from CH_4 at elevated pressures, Chemical Communications, 47 (2011), 9522–9524.

[77] A. Bos, I.G.M. Punt, M. Wessling et al, CO_2-induced plasticization phenomena in glassy polymers, Journal of Membrane Science, 155 (1998), 57–78.

[78] Z. Razzaz, D. Rodrigue, Hollow fiber porous nanocomposite membranes produced via continuous extrusion: Morphology and gas transport properties, Materials, 11 (2018), 2311–2331.

[79] H. Alter, A critical investigation of polyethylene gas permeability, Journal of Polymer Science, 57 (1962), 925–935.

[80] S. Mosadegh-Sedghi, J. Brisson, D. Rodrigue, M.C. Iliuta, Morphological, chemical and thermal stability of microporous LDPE hollow fiber membranes in contact with single and mixed amine based CO_2 absorbents, Separation and Purification Technology, 96 (2012), 117–123.

[81] Z. Razzaz, Z.; A.W. Mohammad, E. Mahmoudi, Foaming prevention in absorption columns through removal of contaminants from amine-based solutions using a solvent resistant nanofiltration (SRNF) membrane, Industry and Engineering Chemistry Research, 54 (2015), 12135–12142.

[82] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Functional porous coordination polymers, Angewandte Chemie International Edition, 43 (2004), 2334–2375.

[83] B. F. Hoskins, R. Robson, Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, Journal of the American Chemical Society, 111 (1989), 5962–5964.

[84] O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis et al, Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids, Accounts of Chemical Research, 31 (1998), 474–484.

[85]. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen et al, Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines, CrystEngComm, 14 (2012), 3001–3004.

[86] H H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe et al, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, Science 341 (2013) 974–986.

[87] M. Nijkamp, J. Raaymakers, A. van Dillen et al, Hydrogen storage using physisorption – materials demands, Applied Physics A, 72 (2001), 619–623.

[88] S. Sridhar, R.S. Veerapur, M.B. Patil et al, Matrimid polyimide membranes for the separation of carbon dioxide from methane, Journal of Applied Polymer Science, 106 (2007), 1585–1594.

[89] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38 (2009), 1477–1504.

[90] B. A. Wells, Z. Liang, M. Marshall et al, Modeling gas adsorption in metal organic frameworks, Energy Procedia, 1 (2009), 1273–1280.

[91] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, Chemical Reviews, 112 (2012), 933–969.

[92] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, A high-throughput investigation of the role of pH, temperature, concentration, and time on the synthesis of hybrid inorganic–organic materials, Angewandte Chemie International Edition, 44 (2005), 7608–7611.

[93]. N.M. Jose, L.A.S.A. Prado, I.V.P. Yoshida, Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic–inorganic films, Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 42 (2004), 4281–4292.

[94] L. Huang, H. Wang, J. Chen et al, Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers, Microporous and Mesoporous Materials, 58 (2003) 105–114.

[95] N. Stock, S. Biswas, Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites, Chemical Reviews, 112 (2012), 933–969.

[96] Z.-Y. Gu, X.-P. Yan, Metal-organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010), 1477–1480.

[97] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R.K. Bhakta et al, Luminescent metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38 (2009), 1330–1352.

[98] A.U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, Industrial applications of metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 38 (2009), 1284–1293.

[99] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $Cu_3(BTC)_2$, Microporous and Mesoporous Materials, 73 (2004), 81–88.

[100] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich et al, Metal-organic frameworks – prospective industrial applications, Journal of Materials Chemistry, 16 (2006), 626–636.

[101] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts et al, Metal-organic framework materials as catalysts, Chemical Society Reviews, 38 (2009), 1450–1459.

[102] S. Eslava, L.P. Zhang, S. Esconjauregui et al, metal-organic framework ZIF-8 films as low-κ dielectrics in microelectronics, Chemistry of Materials, 25 (2013), 27–33.

[103] S. Keskin, S. Kizilel, Biomedical applications of metal organic frameworks, Industrial and Engineering Chemistry Research, 50 (2011), 1799–1812.

[104] J. Della Rocca, D.M. Liu, W.B. Lin, Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery, Accounts of Chemical Research, 44 (2011), 957–968.

[105] R.K. Motkuri, P.K. Thallapally, P.B. McGrail, Metal-organic frameworks for gas and vapor sensor applications, Abstracts of Papers of American Chemical Society, 242 (2011).

[106] G. Lu, J.T. Hupp, Metal−organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry−Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases, Journal of American Chemical Society, 132 (2010), 7832–7833.

[107] S.N. Klyamkin, E.A. Berdonosova, E.V. Kogan et al, Influence of MIL-101 doping by Ionic clusters on hydrogen storage performance up to 1900 bar, 6 (2011), 1854–1859.

[108] S. Dipendu, B. Zongbi, J. Feng et al, Adsorption of CO_2, CH_4, N_2O, and N_2 on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, Environmental Science and Technology, 44 (2010), 1820–1826.

[109] D. Saha, S. Deng, Z. Yang, Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach, Journal of Porous Materials, 16 (2009), 141–149.

[110] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre et al, Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101, Angewandte Chemie International Edition, 45 (2006), 8227–8231

[111]. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre et al, High uptakes of CO_2 and CH_4 in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101, Langmuir, 14 (2008), 7245–7250.

[112] H. Liu, B. Liu, L.-C. Lin, A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon, 5 (2014),5147–5154.

[113] D.F. Sava Gallis, M.V. Parkes, J.A. Greathouse, Enhanced O_2 selectivity versus N_2 by partial metal substitution in Cu-BTC, Chemistry of Materials, 27 (2015), 2018–2025

[114] K.-S. Lin, A.K. Adhikari, C.-N. Ku et al, Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 13865–13871.

[115] H. Lomig, E. Jolimaıtre, G. Pirngruber, CO_2 and CH_4 separation by adsorption using Cu-BTC metal-organic famework, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 7497–7503.

[116] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre et al, Chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, Science, 309 (2005), 2040-2.

[117] Y.-L. Zhao, L. Liu, W. Zhang et al, Containing crown ethers and catenanes for incorporation into metal-organic frameworks, Chemistry – A European Journal, 15 (2009), 13356–13380.

[118] Database of Zeolite Structures. URL: http://www.iza-structure.org/databases/

[119] A.U. Ortiz, A.P. Freitas, A. Boutin et al, What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014), 9940–9949.

[120] M. Shah, M.C. McCarthy, S. Sachdeva et al, current status of metal-organic Framework membranes for gas separations: promises and challenges, Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (2012), 2179–2199.

[121] S.L. Qiu, M. Xue, G.S. Zhu, Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application, Chemical Society Reviews, 43 (2014), 6116–6140.

[122] X.Q. Zou, F. Zhang, S. Thomas et al, $Co_3(HCOO)_6$ Microporous Metal–Organic Framework Membrane for Separation of CO_2/CH_4 Mixtures, Chemistry – A European Journal. 17 (2011) 12076–12083.

[123] A. Bétard, H. Bux, S. Henke, D et al, Fabrication of a CO_2-selective membrane by stepwise liquid-phase deposition of an alkylether functionalized pillared-layered metal-organic

framework $[Cu_2L_2P]_n$ on a macroporous support, Microporous and Mesoporous Materials, 150 (2012), 76–82.

[124] Y.C. Pan, Z.O. Lai, Sharp separation of C_2/C_3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions, Chemical Communications, 47 (2011), 10275–10277.

[125] B. Zornoza, C. Tellez, J. Coronas et al, Metal-organic framework based mixed-matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential, Microporous and Mesoporous Materials, 166 (2013), 67–78.

[126] H. Yehia, T.J. Pisklak, J.P. Ferraris et al, Methane-facilitated transport using copper (II) biphenyl dicarboxylate-triethylenediamine/poly (3-acetoxyethylthiophene) mixed matrix membranes, Polymer Preprints, 45 (2004), 35–36.

[127] M.J.C. Ordoñez, K.J. Balkus Jr., J.P. Ferraris et al, Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, Journal of Membrane Science, 328 (2009), 165–173

[128] M.J.C. Ordoñez, K.J. Balkus, J.P. Ferraris et al, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, Journal of Membrane Science, 361 (2010), 28–37.

[129] S. Basu, A. Cano-Odena, I.F.J. Vankelecom, MOF-containing mixed-matrix membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary gas mixture separations, Separation and Purification Technology, 81 (2011), 31–40.

[130] H. Q. Ren, J. Y. Jin, J. Hu, H. L. Liu, Affinity between metal-organic frameworks and polyimides in asymmetric mixed matrix membranes for gas separations, Industrial Engineering and Chemistry Research, 51 (2012), 10156–10164.

[131] A. Car, C. Stropnik, K.-V. Peinemann, Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation, Desalination, 200 (2006), 424–426.

[132] C.J. Duan, G.D. Kang, D.D. Liu et al, Enhanced gas separation properties of metal-organic frameworks/polyetherimide mixed matrix membranes, Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014), 40719.

[133] E.V. Perez, K.J. Balkus, J.P Ferraris, Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, Journal of Membrane Science, 328 (2009), 165–173.

[134] J.A. Thompson, J.T. Vaughn, N.A. Brunelli et al, Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO_2 separation from natural gas, Microporous and Mesoporous Materials, 192 (2013), 43–51.

[135] K. Diaz, L. Garrido, M. López-González et al, CO_2 transport in polysulfone membranes containing zeolitic imidazolate frameworks as determined by permeation and PFG NMR techniques, Macromolecules, 43 (2010), 316–325.

[136] Y. Dai, J.R. Johnson, O, Karvan et al, Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO_2/N_2 separations, Journal of Membrane Science, 401–402 (2012), 76–82.

[137] C.J. Winter. Hydrogen energy – abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change, International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009), S1–S52.

[138] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, International Journal of Hydrogen Energy, 30 (2005), 795–802.

[139] N.A. Al-Mufachi, N.V. Rees, R. Steinberger-Wilkens, Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 47 (2015), 540–551.

[140] D.A. Pacheco Tanaka , J. Okazaki, M.A. Llosa Tanco et al, Fabrication of supported palladium alloy membranes using electroless plating techniques, Palladium membrane technology for hydrogen production, carbon capture and other applications, Woodhead Publishing Series in Energy, 2015, 83–99.

[141] D. Chandra et al, ed. by G. Walker, Solid-state hydrogen storage: materials and chemistry, Woodhead Publishing Ltd, 2008, P. 570.

[142] D.P. Broom, Hydrogen storage materials: The characterization of their storage properties, Springer-Verlag London Ltd, 2011.

[143] Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко и др., Гидридные системы. Справочник, М.: Металлургия, 1992, 350 с.

[144] R. Griessen, T. Riesterer et al., ed. by L. Schlapbach, Topics in applied physics, vol. 67: hydrogen in intermetallic compounds, I. Surface and dynamic properties, applications. Berlin: Springer-Verlag, 1988, P. 317.

[145] K.H.J. Buschow, P.C.P. Bouten, A.R. Miedema, Hydrides formed from intermetallic compounds of two transition metals: a special class of ternary alloys, Reports on Progress in Physics, 45 (1982), 937–1039.

[146] J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers, H.C.A.M. Bruning, Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds. Philips Research Reports, 25 (1970), 133–140.

[147] G.D. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of Alloys and Compounds, 293–295 (1999), 877–888.

[148] S.W Lambert, D. Chandra, W.N. Cathey et al., Investigation of hydriding properties of $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$, $LaNi_{4.27}Sn_{0.24}$ and $La_{0.9}Gd_{0.1}Ni_5$ after thermal cycling and aging, Journal of Alloys and Compounds, 187 (1992), 113–135.

[149] J. Huot et al, ed. by M. Hirscher, Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage, Wiley-VCH, 2010, P. 353.

[150] Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин, Сплавы-накопители водорода. Справочник, М.: Металлургия, 1995, 384 с.

[151] J.F. Lakner, F.S. Uribe, S.A. Steward, Hydrogen and deuterium sorption by selected rare earth intermetallic compounds at pressures up to 1500 atm, Journal of the Less Common Metals, 72 (1980), 87–91.

[152] G.D. Sandrock, P.D. Goodell, Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations, Journal of Less Common Metals, 104 (1984), 159–173.

[153] A. Percheron-Guegan, C. Lartigue, J.C. Achard, Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted $LaNi_5$ compounds, Journal of the Less Common Metals, 109 (1985), 287–309.

[154] M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.E. Dwight, The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of AB_5 alloys with particular reference to the $LaNi_{5-x}Al_x$ ternary alloy system, Journal of the Less-Common Metals, 63 (1979), 193–207.

[155] H.H. v. Mal, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema, Hydrogen absorption in $LaNi_5$ and related compounds: experimental observations and their explanation, Journal of Less-Common Metals, 35 (1974), 65–76.

[156] K. Asano, Y. Yamazaki, Y. Iijima, Hydrogenation and dehydrogenation behavior of $LaNi_{5-x}Al_x$ (x = 0, 0.25, 2) alloys studied by pressure differential scanning calorimetry, Materials Transactions, 43 (2002), 1095–1099.

[157] H. Uchida, M. Tada, Y.C. Huang, The influence of cerium, praseodymium, neodymium and samarium on hydrogen absorption in $LaNi_5$ alloys, 88 (1982), 81–87.

[158] D. Chandra, J.J. Reilly, R. Chellappa, Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art, Journal of the Minerals, 58 (2006), 26–32.

[159] J. Reilly, R.H. Wiswall, Hydrogen storage and purification systems III, Report BNL 21322, Brookhaven National Laboratory, 1976.

[160] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello et al, Hydrogen sorption in metal – polymer composites: the role of interfaces, Journal of Applied Physics, 105 (2009).

[161] M. Pentimalli, F. Padella, A.L. Barbera et al, A metal hydride – polymer composite for hydrogen storage applications, Energy Conversion and Management, 50 (2009), 3140–3146.

[162] M.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, D.V. Strugova et al, Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics, International Journal of Energy Research, 40 (2016), 273–279.

[163] M. Pentimalli, E. Imperi, A. Zaccagnini et al, Nanostructured metal hydride – polymer composite as fixed bed for sorption technologies. Advantages of an innovative combined

approach by high-energy ball milling and extrusion techniques, Renewable Energy, 110 (2017), 69–78.

[164] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46 (2001), 1–184.

[165] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, Nanocrystalline metal hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 253–254 (1997), 70–79.

[166] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen, Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage, Journal of Applied Physics A: Materials Science and Processing, 72 (2001), 157–165.

[167] V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy et al, Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: synthesis by mechanical alloying and compacting, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012); 37: 17131–17136.

[168] E.A. Berdonosova, S.N. Klyamkin, V.Yu. Zadorozhnyy et al, Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe, Journal of Alloys and Compounds, 688 (2016), 1181–1185.

[169] Е.А. Ганич, Н.А. Яковлева, К.Н. Семененко, Калориметрическое исследование взаимодействия в системе $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Mn_{0,1}$ – H_2, Известия Академии наук, серия химическая, 1 (1999), 21–23.

[170] ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия, М.: ИПК Издательство стандартов, 1985.

[171] ТУ 6-05-211-1017-81. Полисульфон порошкообразный клеевой марки ПСК-1. Технические условия, М.: ИПК Издательство стандартов, 1990.

[172] SABIC. URL: https://www.sabic.com/en

[173] J.R. Ares, F. Cuevas, A. Percheron-Guegan, Mechanical milling and subsequent annealing effects on the microstructural and hydrogenation properties of multisubstituted $LaNi_5$ alloy, Acta Materialia, 52 (2005), 2157–2167.

[174] E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova, Metal Science and Heat Treatment, Programs for X-ray analysis of polycrystals, 42 (2000), 309–313.

[175] J.F. Rabek, Experimental methods in polymer chemistry: physical principles and applications, Wiley, 1980.

[176] E.A. Berdonosova, K.A. Kovalenko, E.V. Polyakova et al, Influence of anion composition on gas sorption features of Cr-MIL-101 metal-organic framework, Journal of Physical Chemistry, 119 (2015), 13098–13104.

[177] National Institute of Standards and Technology. URL: http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/

[178] Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др., Курс физической химии, Т. 1, М.: Химия, 1973, 626 с.

[179] Yu.P. Yampolskii, A.Yu. Alentiev, Bondarenko G.N. et al, Intermolecular interactions: New way to govern transport properties of membrane materials, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 12031–12037.

[180] Ю.Д. Семчиков, Высокомолекулярные соединения, М.: Академия, 2005, 368 с.

[181] ChemCraft – Graphical program for visualization of quantum chemistry calculations. URL: http://www.chemcraftprog.com/download.html

[182] P. Chowdhury, C. Bikkina, S. Gumma, Gas Adsorption Properties of the Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101, Journal of Physical Chemistry, 113 (2009), 6616–6621.

[183] J. Pérez-Pellitero, H. Amrouche, F.R. Siperstein, Adsorption of CO_2,CH_4, and N_2 on zeolitic imidazolate frameworks: Experiments and simulations. Chemistry: A European Journal, 16 (2010), 1560–1571.

[184] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara et al, X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in $LaNi_5$-based alloys, Journal of Alloys and Compounds, 298 (2000), 138–145.

[185] С.Н. Клямкин, Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах, Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Москва, 2014, 246 с.

[186] L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, 2006, P. 845.

[187] B. Wunderlihc, C.M. Cormier, Heat of fusion of polyethylene, Journal of Polymer Science, A2 (1967), 987–988.