

ПЕТУХОВ ДМИТРИЙ ИГОРЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ
МАССОПЕРЕНОСА В МЕМБРАНАХ АНОДНОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2013

Работа выполнена на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент
Елисеев Андрей Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Лукашин Алексей Викторович

Официальные оппоненты:

Каграманов Георгий Гайкович
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»,
заведующий кафедрой мембранной
технологии

Ярославцев Андрей Борисович
доктор химических наук, профессор, член-
корреспондент РАН,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
Заведующий сектором химии редких
элементов и неорганических полимеров

Ведущая организация:

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «08» ноября 2013 года в 16:30 на заседании Диссертационного Совета Д501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, ауд. 235

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «08» октября 2013 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.05,
кандидат химических наук

Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время пристальное внимание ученых направлено на создание мембранных материалов обладающих высокой селективностью, высокой проницаемостью и высокой стабильностью при проведении процессов разделения и фильтрации. Уже сегодня мембранные методы разделения и очистки жидких и газообразных веществ заняли прочное место среди процессов, используемых в промышленности, кроме того, существуют области, где мембранная технология вообще не имеет конкурентов – например, аппарат типа «искусственная почка» или очистка воздуха для сверхчистых зон в микроэлектронике. Сегодня для проведения процессов мембранного разделения, в основном, используются мембраны на основе полимерных материалов, серьезным ограничением при использовании которых является низкая химическая и термическая стабильность, а также сложности при проведении процесса регенерации. В связи с этим, активно развивающейся областью мембранного материаловедения является создание неорганических мембранных материалов, которые обладают заданными параметрами микроструктуры, более высокой химической и термической стабильностью, а также бóльшим сроком службы.

Одним из перспективных способов создания материалов, характеризующихся заданными параметрами пористой структуры и высокой термической стабильностью, является анодное окисление металлов в растворяющих электролитах. Путем анодного окисления таких металлов, как алюминий, титан, цирконий, вольфрам и некоторых других [1] в растворяющих электролитах, могут быть синтезированы материалы, обладающие упорядоченной пористой структурой с заданным размером пор, ориентированных перпендикулярно по отношению к металлической подложке. Среди всех пористых материалов, получаемых анодным окислением металлов, наибольшее распространение получил анодный оксид алюминия (АОА), структуру которого можно рассматривать как аналог структуры полимерных мембран, получаемых травлением треков, – цилиндрические поры заданного размера, ориентированные перпендикулярно по отношению к плоскости оксидной пленки. В процессе синтеза пленок анодного оксида алюминия, путем регулирования условий анодного окисления, возможно варьирование таких параметров, как диаметр пор и толщина получаемой оксидной пленки, что позволяет синтезировать мембранные материалы, обладающие оптимальными характеристиками для требуемого процесса разделения. Особый интерес представляет последующая химическая модификация поверхности стенок пор мембраны, которая позволяет управлять скоростью транспорта различных компонентов, а, следовательно, и селективностью мембраны.

Следует подчеркнуть, что существенное влияние на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия могут оказывать как параметры микроструктуры, такие как диаметр пор, пористость, так и упорядоченность и иерархичность пористой структуры. Во многом уменьшение проницаемости мембран будет определяться дефектами микроструктуры, формирующимися на стадии синтеза. Также существенное влияние на транспортные свойства и стабильность мембран в процессах мембранного разделения будет оказывать химическая модификация поверхности стенок пор. С учетом вышесказанного, разработка эффективных методов получения мембран анодного оксида алюминия с оптимальной микроструктурой и развитие методов химической модификации с целью улучшения

транспортных свойств и стабильности мембран, несомненно, представляют собой взаимосвязанные актуальные проблемы.

Цели и задачи работы

Целью работы является установление влияния параметров микроструктуры и химической модификации мембран анодного оксида алюминия на процессы трансмембранного массопереноса газов и жидких сред для создания высокоселективных стабильных мембран с повышенной проницаемостью.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение влияния параметров микроструктуры пленок анодного оксида алюминия (степени упорядочения, иерархичности микроструктуры) на их транспортные свойства с целью интенсификации процессов массопереноса.
2. Увеличение селективности мембран при разделении газовых смесей за счет перехода от механизма диффузии Кнудсена к механизмам диффузии, обладающими более высокой селективностью.
3. Изучение стабильности мембран при проведении процессов разделения в жидких средах и разработка методов модификации мембраны с целью повышения их стабильности.
4. Установление корреляций между параметрами процесса разделения в жидкой среде (рН, ионная сила раствора), селективностью и проницаемостью мембран с целью подбора оптимальных условий для проведения процессов разделения.

В качестве **объектов исследования** были выбраны как исходные мембраны анодного оксида алюминия с различной микроструктурой, так и мембраны анодного оксида алюминия, модифицированные золь-гель методом, методом химического осаждения углерода из газовой фазы, а также методами гидротермальной обработки и термической модификации.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту**:

1. Предложена методика формирования мембран анодного оксида алюминия с заданной микроструктурой, позволяющая добиться воспроизводимой проницаемости мембран для диапазона диаметров пор 5 – 300 нм и толщин 10 – 300 мкм. Методика основана на контроле напряжения анодирования, заряда, протекшего в процессе окисления, и химическом травлении барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Контроль толщины мембраны осуществляется по заряду, протекшему в процессе анодирования. Диаметр пор мембраны регулируется напряжением анодирования, а также определяется продолжительностью травления барьерного слоя. Полное открытие пор без растравливания стенок достигается использованием электрохимического детектирования момента открытия пор.

2. Установлено, что основным механизмом переноса газа через мембраны является кнудсеновская диффузия. При увеличении диаметра пор наблюдается увеличение вклада вязкого потока в транспорт газа, а увеличение давления для конденсирующихся газов приводит к появлению компоненты поверхностной диффузии и дальнейшей конденсации газов в порах мембраны. Показано, что капиллярная конденсация в каналах мембраны приводит к существенному (более 20 раз) увеличению проницаемости, обусловленному образованием жидкой пленки и возникновением дополнительного давления под мениском жидкой фазы. Показано, что селективность мембран также может быть повышена при переходе от

кнудсеновского механизма диффузии к механизму капиллярной конденсации за счет блокировки пор конденсирующимся компонентом.

3. Показано, что в процессе формирования пористой структуры образуются тупиковые поры, количество которых растет с увеличением продолжительности окисления, что значительно снижает газопроницаемость мембран (до 15% от теоретического значения, рассчитанного в приближении механизма диффузии Кнудсена для мембран толщиной 320 мкм, полученных при напряжении 40В в 0.3М щавелевой кислоте). Предложена модель, объясняющая влияние процесса упорядочения пористой структуры на сквозную пористость и газопроницаемость мембран и основанная на ветвлении пор на границах областей с упорядоченным расположением пор в ходе формирования доменной структуры и случайном ветвлении пор для неупорядоченных областей. В соответствии с предложенной моделью проведена оценка количества тупиковых пор, формирующихся в структуре оксидной пленки. Показано, что для увеличения проницаемости мембран следует использовать подход, связанный с двухстадийным анодированием, который позволяет добиться увеличения проницаемости мембраны более чем два раза относительно проницаемости мембран, синтезированных в тех же условиях с использованием одностадийного подхода.

4. С использованием комбинации методов измерения газопроницаемости и растровой электронной микроскопии проведен расчет количества дочерних пор, образующихся из единичной поры в процессе изменения напряжения анодного окисления. Количественно подтверждена гипотеза о ветвлении поры на n частей при уменьшении напряжения в процессе анодирования в \sqrt{n} раз. Однозначно установлено, что увеличение напряжения анодирования в \sqrt{n} раз приводит к прорастанию только одной пор из n и блокировке остальных. Таким образом, определены оптимальные условия, необходимые для формирования высокопроницаемых мембран анодного оксида алюминия, обладающих асимметричной пористой структурой, в которых мелкопористый слой отвечает за селективность, а слой с большим диаметром пор – за механическую прочность мембраны.

5. Исследована жидкостная проницаемость мембран анодного оксида алюминия. Показано что данные мембраны обладают достаточно высокой проницаемостью до 70 л/(м²·атм·час) по воде, сравнимой с такими коммерчески доступными аналогами, как MF Millipore и трековыми мембранами из поликарбоната и полиэтилентерефталата. Установлено, что мембраны стабильны в органических средах, в то же время, при течении водных растворов через мембраны анодного оксида алюминия наблюдается их деградация, связанная с протеканием процессов растворения/переосаждения материала мембраны. Предложен механизм деградации мембран анодного оксида алюминия при различных рН раствора, протекающего через поры. Показано, что повышение стабильности мембран анодного оксида алюминия в водных средах оказывается возможным за счет модификации поверхности стенок пор углеродом методом химического осаждения из газовой фазы.

Практическая значимость работы:

1. Разработанная методика формирования мембран анодного оксида алюминия, основанная на контроле напряжения анодирования, протекшего заряда и химическом травлении барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор позволяет формировать мембраны анодного оксида алюминия с заданной проницаемостью в диапазоне 1-50·10⁻⁶ моль/(м²·Па·с) по газам и в диапазоне 0.5-200 л/(м²·Па·с) по жидкостям. Установленные закономерности

формирования и перестройки пористой структуры анодного оксида алюминия при изменении напряжения анодирования: ветвление одной поры на несколько частей при уменьшении напряжения и блокировка части пор при увеличении напряжения определяют необходимые условия для формирования высокопроницаемых асимметричных мембран на основе анодного оксида алюминия.

2. Обнаруженный рост проницаемости и селективности мембран при изменении механизма проникновения газа от кнудсеновской диффузии к механизму капиллярной конденсации может быть использован для разделения смесей постоянных и конденсирующихся газов (смесей предельных углеводородов, CO/CO₂ и др.) с высокими коэффициентами разделения при рекордных проницаемостях. При этом, возможность контроля диаметра пор в мембранах позволяет варьировать давление конденсации газов в порах мембраны, определяя условия и эффективность процесса разделения. Достигнутые в работе степени разделения $\alpha(i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4)=16,2$ при проницаемости мембраны по *i*-C₄H₁₀, равной $5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·Па·с), превышают показатели всех известных мембранных материалов.

3. Синтезированные в работе мембраны анодного оксида алюминия с поверхностью, модифицированной путем нанесения углерода, применимы для проведения процессов ультра- и микрофльтрации в водной среде.

4. Закономерности, полученные при исследовании влияния pH на процессы транспорта макромолекул через мембраны анодного оксида алюминия в ходе диализа, могут быть использованы для подбора условия проведения высокоэффективного процесса разделения белков с близкой молекулярной массой.

Результаты, изложенные в настоящей работе, использованы при разработке задач специализированного практикума «Синтез и исследование неорганических веществ и материалов» для студентов старших курсов Химического факультета и магистрантов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и специализированного практикума «Методы диагностики материалов» для магистрантов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Публикации и апробация работы

Материалы диссертационной работы опубликованы в 19 работах, в том числе в 8 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 11 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы были представлены на конференции Nanostructural materials 2010: Belarus – Russia – Ukraine (Киев, Украина), Международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech 2010 (Москва), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» и «Ломоносов-2011» (Москва), Международных конференциях 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Санкт-Петербург, 2011), International congress on membranes and membrane processes 2011 (Амстердам, Нидерланды), SAMPE SEICO 2012 (Париж, Франция), ICREA Symposium 2012: “Nanofluidics, Colloids & Membranes” (Барселона, Испания), Euromembrane 2012 (Лондон, Великобритания).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период 2010-2013 гг. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова на Факультете наук о материалах и в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета. В выполнении отдельных разделов работ принимали участие студенты ФНМ Д.А. Булдаков, М.В. Берекчиян,

А.Г. Лебедев и А.А. Тишкин, у которых автор был руководителем курсовых и дипломных работ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №11-03-00627, 12-03-00795 и 12-08-31562), Министерства образования и науки Российской Федерации (государственные контракты № 14.740.11.0301; 16.513.11.3025; 16.515.11.5050; 14.513.11.0017 и 16.552.11.7081), Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.», стипендии LG Scholarship и грантов компании Carl Zeiss (2011 и 2013 гг.).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 176 страницах машинописного текста, иллюстрирована 163 рисунками и 24 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 191 ссылку. Работа состоит из трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

2. Литературный обзор

Аналитический обзор литературы по теме диссертации включает в себя пять основных разделов. В первом разделе обсуждаются процессы, происходящие при анодной поляризации алюминия в различных электролитах. Второй раздел посвящен процессам, происходящим при формировании анодных пленок пористого типа при окислении металлического алюминия в кислых средах. В третьем разделе рассматривается влияние параметров, при которых проводится анодирование (напряжение, заряд, протекший в процессе анодирования, состав электролита, чистота и кристаллографическая ориентация исходной металлической подложки) на такие параметры пористой структуры, как диаметр пор, пористость, толщина оксидной пленки и упорядоченность пористой структуры. Четвертый раздел посвящен описанию основных механизмов переноса газов и жидкостей через пористые среды, а также обзору основных направлений использования пленок анодного оксида алюминия в качестве мембран. В пятом разделе рассматривается влияние химической модификации мембран анодного оксида алюминия на их транспортные свойства. По результатам анализа литературных данных выявлены основные нерешенные проблемы в рассматриваемой области и поставлены задачи проводимого исследования.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны использованные в работе материалы, оборудование, а также методы синтеза и последующей модификации мембран анодного оксида алюминия. Общая схема получения и модификации мембран на основе АОА приведена на рис. 1.

Синтез мембран анодного оксида алюминия

Мембраны анодного оксида алюминия были синтезированы путем окисления предварительно отполированного металлического алюминия в растворах кислот. Анодное окисление проводилось как в «мягких» (5-80В в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$; 170В в 0,1М растворе H_3PO_4), так и в «жестких» (100-160В в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$) условиях. Толщину формируемой оксидной пленки варьировали путем контроля заряда, пропущенного в процессе анодирования. В ряде случаев для синтеза мембран использовали методику двухстадийного анодирования, суть которой состоит в удалении оксидного слоя, сформированного в результате первого анодирования, и повторного окисления металлической подложки со структурированной поверхностью в тех же условиях. Для формирования мембран с иерархической пористой структурой применялся подход, связанный с изменением напряжения анодирования в процессе синтеза. При этом уменьшение напряжения анодирования в \sqrt{n} раз должно приводить к ветвлению одной поры на n частей. Для создания сквозной пористости после проведения анодирования металлическую подложку селективно удаляли химическим травлением и проводили контролируемое удаление барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор. В работе были синтезированы мембраны с диаметром пор от 5 до 300 нм и толщиной 10-300 мкм.



Рис. 1. Общая схема получения и модификации мембран на основе анодного оксида алюминия.

Модификация мембран анодного оксида алюминия

Для модификации мембран анодного оксида алюминия были использованы следующие методы: отжиг, гидротермальная обработка, модификация поверхности стенок пор слоем SiO_2 методом золь-гель синтеза и химическое осаждение углерода из газовой фазы. Отжиг мембран проводили при температурах как выше (900-1200°C), так и ниже (800°C) температуры кристаллизации аморфного оксида алюминия, определенной по данным термического анализа. Гидротермальную обработку осуществляли при температурах 110, 150 и 200°C в течение 24 часов. Модификацию внутренней поверхности мембран слоем SiO_2 проводили путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана. Химическое осаждение углерода из газовой фазы проводили при температуре 600°C с использованием в качестве прекурсора смеси 15 об. % C_3H_6 - 85 об. % He.

Методы исследования

В работе использован широкий круг аналитических методов, направленных на изучение:

1) микроструктуры, состава и свойств поверхности образцов: рентгенофазовый анализ (РФА), термический анализ, растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), капиллярная конденсация азота

при 77К, спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектроскопия, измерение ζ -потенциала поверхности и измерение контактного угла смачивания.

2) функциональных свойств полученных мембран – измерение газопроницаемости и газоселективности, измерение жидкостной проницаемости, исследование фильтрационных характеристик и процесса диализа белков через мембраны анодного оксида алюминия.

4. Результаты и их обсуждение

Микроструктура мембран анодного оксида алюминия

На первом этапе методом анодного окисления были синтезированы пленки пористого оксида алюминия с диаметром пор от 16 ± 5 до 242 ± 35 нм. Микроструктура синтезированных пленок была исследована методом РЭМ (рис. 2). Согласно данным РЭМ мембраны анодного оксида алюминия обладают прямыми цилиндрическими порами. При этом, на начальной стадии анодирования поры зарождаются псевдослучайным образом, в результате локального изменения напряженности электрического поля на поверхностных дефектах, примесях или особенностях структуры металла [2]. В результате, на верхней поверхности мембраны формируется достаточно большое число пор малого диаметра, многие из которых затем прекращают свой рост, что приводит к формированию асимметричных мембран. В случае использования одностадийной методики анодирования среднее расстояние между центрами пор и диаметр пор, формирующихся на верхней поверхности мембраны, практически не зависит от напряжения, при котором проводится анодирование. В случае использования методики двухстадийного анодирования расстояние между центрами пор линейно зависит от используемого напряжения, поскольку зарождение пор происходит на предварительно структурированной поверхности металла.

В процессе анодирования при определенных условиях (0.3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40В и 120-140В) происходит упорядочение пор в гексагональный массив. Для таких режимов при использовании метода двухстадийного анодного окисления возможно

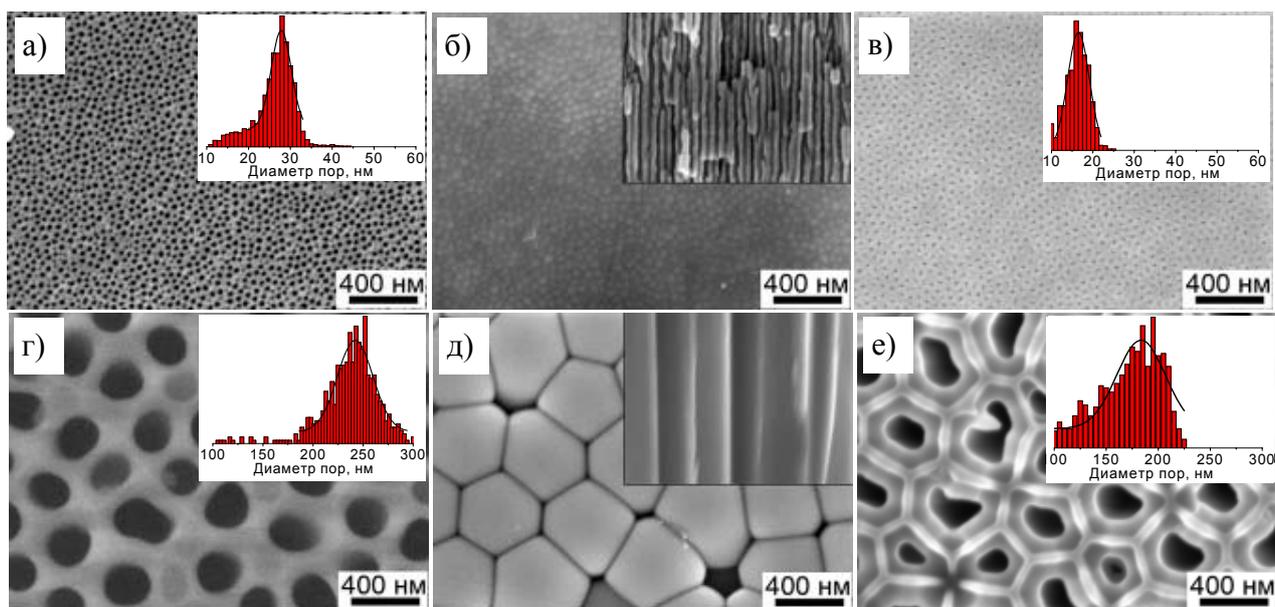


Рис. 2. Микрофотографии пленок анодного оксида алюминия, синтезированных при напряжении 20В в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: верхняя поверхность (а), нижняя поверхность до (б) и после (в) удаления барьерного слоя и 170В в 0.1 М H_3PO_4 верхняя поверхность (г), нижняя поверхность до (д) и после (е) удаления барьерного слоя. На вставках к рисункам (б) и (д) приведены микрофотографии скола мембран.

формирование мембран, обладающих гексагонально упорядоченной пористой структурой как на верхней, так и на нижней поверхности пленки.

Для обеспечения кулонометрического контроля толщины формируемых мембран на стадии синтеза были измерены коэффициенты пропорциональности, связывающие пропущенный в процессе анодирования заряд и толщину оксидной пленки. Согласно полученным данным значения данных коэффициентов монотонно увеличиваются от 0.414 ± 0.005 до 0.597 ± 0.010 ($\mu\text{м} \cdot \text{см}^2$)/Кл при изменении напряжения анодирования от 40В до 140В. Кроме того, для оксидных пленок,

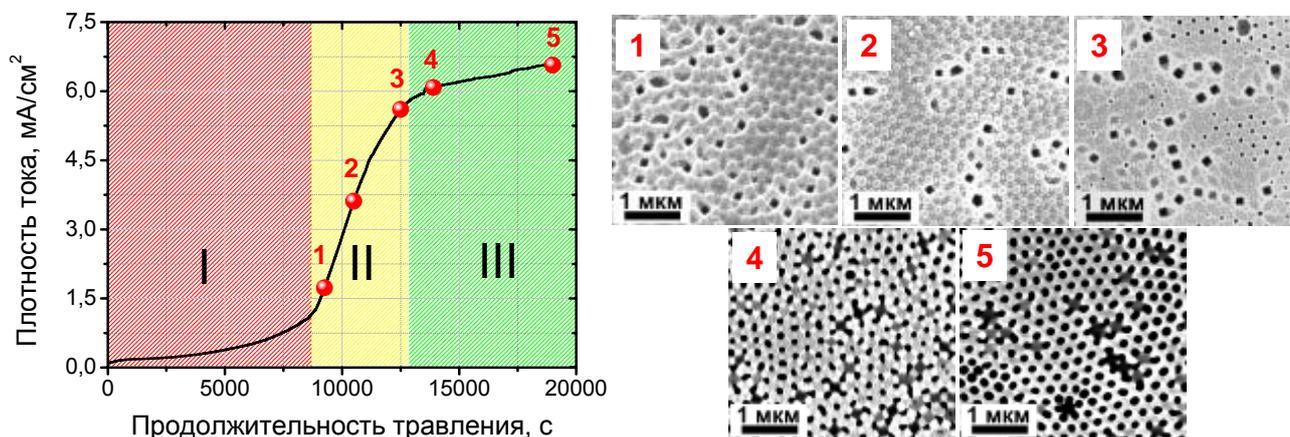
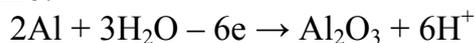


Рис. 3. Типичная зависимость плотности тока при травлении барьерного слоя пленки анодного оксида алюминия с электрохимическим детектированием момента открытия пор в 0.5М растворе H_3PO_4 и микрофотографии барьерного слоя пленок, травление которых остановлено в точках 1-5.

синтезированных при различных напряжениях, был рассчитан выход по току в предположении, что весь пропущенный при анодировании заряд затрачивается на реакцию:



Установлено, что для всех использованных напряжений анодирования выход по току практически равен 100%, что может быть объяснено тем, что электрохимическая реакция окисления алюминия протекает на интерфейсе металл/оксид, на котором невозможно протекание побочных реакций, снижающих выход по току.

Следует отметить, что структура АОА включает барьерный слой на нижней границе пленки, препятствующий массопереносу через каналы мембраны. Удаление барьерного слоя обычно предполагает химическое травление пленки, которое может сопровождаться частичным растравливанием пористой структуры и нежелательным увеличением диаметра пор. Во избежание неконтролируемого травления внутренней поверхности мембраны, для удаления барьерного слоя использовали метод, основанный на электрохимическом детектировании момента открытия пор. Типичная зависимость плотности тока через мембрану и микрофотографии барьерного слоя, полученные в ходе травления, приведены на рис. 3. Три характерных участка на хроноамперометрической зависимости соответствуют закрытым порам (участок I), открытию пор и формированию проницаемых каналов, через которые возможен транспорт ионов (участок II) и растравливанию пор мембраны (участок III). Следует отметить, что данный метод является универсальным и позволяет проводить контролируемое удаление барьерного слоя оксидных пленок, сформированных в различных условиях и при различной концентрации травителя.

По результатам анализа микрофотографий нижней поверхности мембран АОА после удаления барьерного слоя была установлена линейная зависимость расстояния

между центрами пор от напряжения анодирования, при этом коэффициент пропорциональности варьируется в диапазоне от 2.16 ± 0.06 до 2.42 ± 0.05 нм/В в зависимости от условий анодирования, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными [3]. Для диаметра пор также наблюдается линейная зависимость от напряжения анодирования с коэффициентом пропорциональности 0.7 нм/В, что соответствует значениям пористости в диапазоне 8-10% в приближении гексагональной упаковки пор.

Таким образом, благодаря возможности прецизионного контроля микроструктуры, анодный оксид алюминия представляет широкие возможности для дизайна мембранных материалов с контролируемой пористостью и может являться модельным объектом для исследования процессов массопереноса и разделения в цилиндрических каналах мембран.

Исследование влияния упорядоченности пористой структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия

Согласно данным растровой электронной микроскопии на верхней поверхности мембран анодного оксида алюминия, синтезированных одностадийным анодированием при напряжении 40В, поры расположены неупорядоченно и распределение пор по размерам является достаточно широким (рис. 4а). В то же время, в процессе анодирования наблюдается упорядочение пористой структуры в гексагональный массив, что достаточно хорошо иллюстрирует фотография нижней поверхности мембраны анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя (рис. 4б). Кроме того, плотность пор на верхней поверхности мембраны полученной одностадийным анодным окислением составляет $\sim 185 \pm 15$ пор/мкм², а на нижней поверхности - 105 ± 5 пор/мкм², что говорит об образовании тупиковых пор в процессе перестройки пористой структуры. В случае использования методики двухстадийного анодирования гексагональное упорядочение пор наблюдается как на верхней, так и на нижней стороне мембраны (рис. 4в,г). Однако тупиковые поры присутствуют также в структуре мембран, синтезированных методом двухстадийного анодирования при напряжении 40В. Согласно ранее проведенным исследованиям [4]

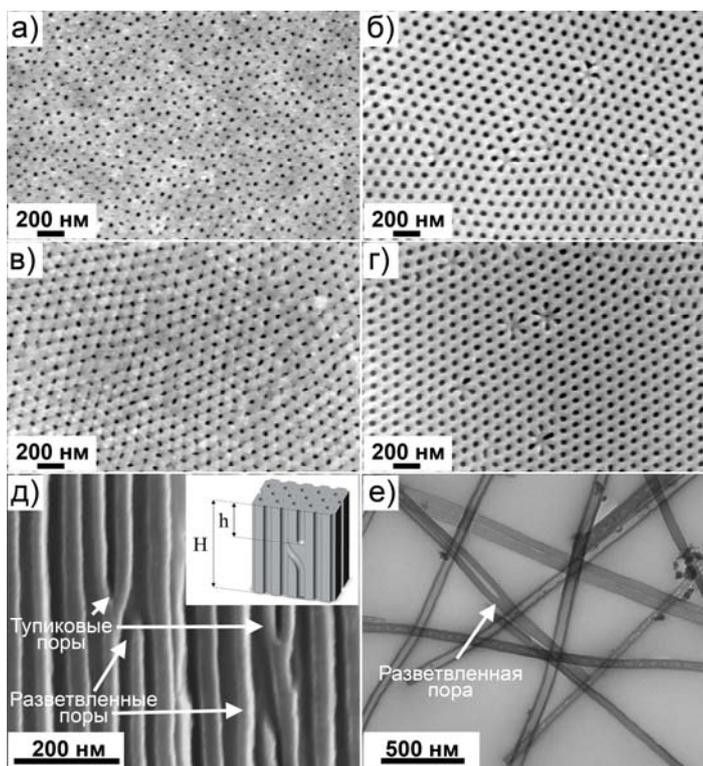


Рис. 4. Микроструктура мембран анодного оксида алюминия: (а) верхняя и (б) нижняя поверхность мембраны, синтезированной одностадийным анодированием, (в) верхняя и (г) нижняя поверхность мембраны, синтезированной двухстадийным анодированием при напряжении 40В. (д) Микрофотографии скола мембран, стрелками отмечены тупиковые и ветвящиеся поры. На вставке приведена схема расположения тупиковой поры в оксидной пленке. (е) Микрофотографии ПЭМ с углеродной реплики пор анодного оксида алюминия.

тупиковые поры образуются при движении границ доменов с гексагональным упорядочением пор. Наличие тупиковой поры будет приводить к снижению проницаемости мембраны, поскольку транспорт вещества через такую пору невозможен. При этом, ответвление поры (вставка на рис. 4д), будет вносить вклад в проницаемость, равный:

$$P_{branch} = P_{single\ pore} \frac{(H-h)}{(H+h)} = \frac{F(H-h)}{(H+h) \cdot H}, \quad (1)$$

где $P_{single\ pore}$ – проницаемость прямой поры, F – коэффициент проницаемости, H – толщина оксидной пленки, h – длина тупиковой поры. В предельных случаях при $h \rightarrow 0$ проницаемость такого ответвления стремится к проницаемости прямой поры, при $h \rightarrow H$ проницаемость ответвления стремится к 0. При этом тупиковая пора не вносит вклада в проницаемость мембраны.

Для оценки зависимости количества тупиковых пор от толщины в мембранах АОА, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, были получены мембраны с различной толщиной в интервале от 40 до 315 мкм.

Зависимость газопроницаемости мембран толщиной 100 мкм, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования при напряжении 40В, приведена на рис. 5. Для обеих мембран наблюдается кнудсеновский механизм диффузии газа. Однако, проницаемость мембраны, синтезированной методом одностадийного анодирования, оказывается в два раза ниже по сравнению с проницаемостью мембраны, синтезированной методом двухстадийного анодирования. Кроме того, проницаемость обеих мембран оказывается меньше, чем теоретически рассчитанная проницаемость для кнудсеновского механизма диффузии. Для корректного учета количества тупиковых пор и их распределения по толщине была введена величина относительной проницаемости мембраны, которая определялась как отношение экспериментальной проницаемости к проницаемости, рассчитанной теоретически, для мембраны, состоящей из идеальной гексагональной сетки пор того же диаметра:

$$\eta = \frac{P_{40}}{P_{Кнудсена}}. \quad (2)$$

где P_{40} – газопроницаемость мембраны для газа с молекулярной массой 40 г/моль, $P_{Кнудсена}$ – теоретическая проницаемость, рассчитанная в рамках механизма диффузии Кнудсена. Следует отметить, что для всех синтезированных мембран величина относительной проницаемости оказалась существенно меньше 1. Чтобы провести количественную оценку влияния тупиковых пор на уменьшение проницаемости в случае пленок, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, была проанализирована кинетика упорядочения пористой структуры. Расчет

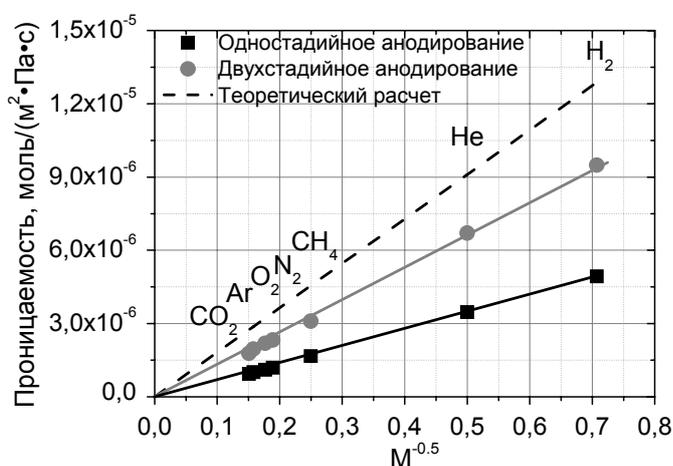


Рис. 5. Зависимость проницаемости мембраны по различным газам от обратного корня из молекулярной массы проникающего газа для мембран толщиной 100 мкм, синтезированных одно- и двухстадийным анодированием при напряжении 40В, а также теоретический расчет газопроницаемости для мембраны не содержащей тупиковых пор

проводился в соответствии с модифицированной моделью, предложенной в работе [4]. В данной модели скорость движения границы двух доменов предполагается пропорциональной разности скоростей окисления металла в соседних доменах, которые зависят от ориентации системы пор относительно кристаллографических осей металлического алюминия [5] и имеет распределение Гаусса относительно оптимальной ориентации:

$$U(\varphi) = U_0 + ke \frac{(\varphi - \varphi_{max})^2}{2\sigma^2} \quad (3)$$

где U_0 – константа, зависящая от условий анодирования (например, температура, состав электролита и т.д.), k – шкальный фактор, φ – ориентация домена ($0 \leq \varphi \leq \pi/3$), φ_{max} – соответствует оптимальной ориентации домена, σ – стандартное отклонение от оптимальной ориентации (согласно работе [4] наилучшего описания экспериментальных данных удается достичь при значениях $\sigma \approx 30^\circ$ и $\varphi_{max} \approx 30^\circ$). Скорость роста домена пропорциональна скорости роста оксидной пленки, и поэтому изменение площади домена должно описываться следующим выражением:

$$\Delta S_i(t) = \frac{\Delta t}{\gamma} \sum_{j=1, j \neq i}^N \left[(U_{md} + U_i - U_j) \cdot \frac{L_i(t) \cdot L_j(t)}{L(t)} \right] \quad (4)$$

где γ – коэффициент, связывающий скорость роста оксидной пленки и скорость движения границ доменов, U_i и U_j – средние скорости роста оксидной пленки в i -ом и j -ом домене соответственно, $L_i(t)$ и $L_j(t)$ – периметры i -ого и j -ого домена соответственно, $L(t)$ – суммарная длина границ доменов. Случайная величина U_{md} введена в модель для учета случайных процессов движения границы между доменами с близкой ориентацией. Тогда суммарная площадь, покрываемая при движении границ доменов за время Δt , равна:

$$\Delta S(t) = \frac{\Delta t}{\gamma} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left[(U_{md} + U_i - U_j) \cdot \frac{L_i(t) \cdot L_j(t)}{L(t)} \right] \quad (5)$$

Поскольку ветвление поры происходит на границах доменов и процесс ветвления носит вероятностный характер, то доля тупиковых пор, $n(t)$, образующихся за время Δt , может быть определена из величины $\Delta S(t)$ по следующему выражению:

$$n(t) = \Pi \cdot \frac{\Delta S(t)}{S} \quad (6)$$

где Π – вероятность ветвления поры при движении границ домена, а S – суммарная площадь доменов в пористой структуре.

Для учета возможности последовательного ветвления одной поры в разные моменты анодирования (образования нескольких тупиковых пор одна под другой) был введен дополнительный коэффициент $(1 - N_i)$, отражающий долю пронизываемых пор:

$$n(t) = \Pi \cdot \frac{\Delta S(t)}{S} \cdot (1 - N_i), \quad N_i = \sum_{\tau=0}^i n(\tau) \quad (7)$$

Таким образом, доля «эффективных» тупиковых пор в каждый момент времени может быть рассчитана рекуррентно, исходя из распределения скоростей окисления алюминия. С учетом выражения (1) пронизываемость мембраны с распределенными по толщине тупиковыми и ветвящимися порами, может быть рассчитана согласно выражению:

$$P = \sum_{h=0}^H \frac{F(H-h)}{(H+h) \cdot H} \cdot n(h) \cdot (1 - N_{h..H}) + \frac{F}{H} \cdot (1 - N_{0..H}) \quad (8)$$

где $N_{h,H}$ соответствует доле пор, остановившихся от толщины h до нижней поверхности мембраны, а $(1 - N_{0,H})$ соответствует доле неблокированных пор. Величины $N_{h,H}$ и $N_{0,H}$ рассчитываются в соответствии с выражением (7).

Предложенная модель была использована для описания экспериментальных данных по проницаемости мембран анодного оксида алюминия, синтезированных при напряжении 40В в 0.3М $H_2C_2O_4$ методами одно- и двухстадийного анодирования. Расчет был проведен на системе, состоящей из 10^5 пор. Поскольку зарождение пор происходит псевдослучайным образом на поверхностных дефектах, примесях или особенностях текстуры металла, в качестве начального распределения ориентаций в системе пор было использовано распределение, заданное выражением (3). Шаг моделирования соответствовал росту слоя толщиной ~ 1 мкм. При расчете проницаемости мембран, синтезированных методом двухстадийного анодирования, был введен предварительный цикл, учитывающий изменение распределения доменов по площадям от исходного до распределения, соответствующего окончанию первого анодирования.

Экспериментальные данные по проницаемости мембран, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, хорошо описываются в рамках предложенной модели во всем интервале толщин мембран со следующими параметрами (рис. 6): коэффициент скорости движения границ доменных стенок $k/\gamma = 0.25$ мкм/час; вероятность ветвления поры на границе доменов $\Pi = 1$, стандартное отклонение случайной величины $U_{rnd}, \sigma_{rnd} = 0.0365 \cdot k$.

Полученные параметры также хорошо аппроксимируют экспериментальную зависимость газопроницаемости пленок, синтезированных методом двухстадийного анодирования при напряжении 40 В, с различной толщиной жертвенного слоя, сформированного на первой стадии (рис. 6в). Таким образом, предложенная модель хорошо описывает всю совокупность экспериментальных данных по газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, полученных различными методами, с минимальным набором параметров, что определяет возможность направленного формирования мембран с заданной проницаемостью. Кроме того, с практической точки зрения, полученные результаты показывают необходимость

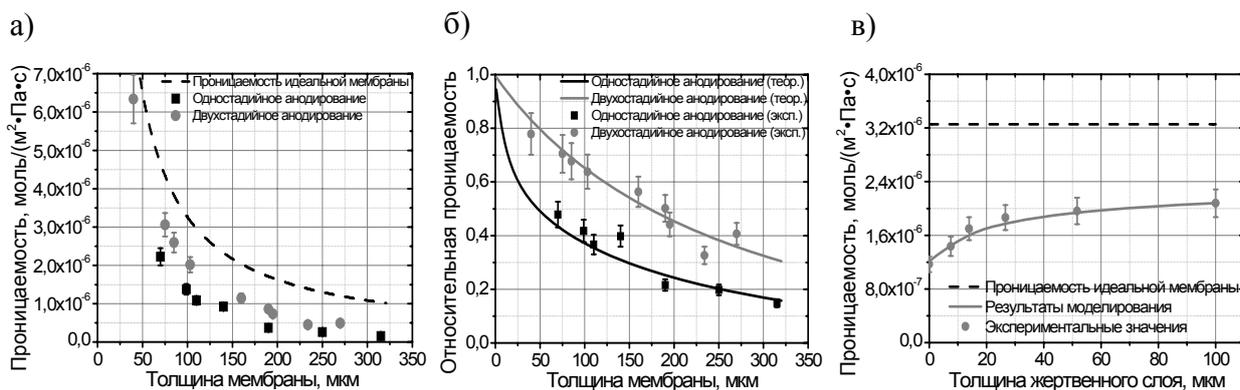


Рис. 6. (а) Зависимость газопроницаемости идеальной мембраны (мембраны без тупиковых пор) и мембран, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, от толщины; (б) зависимость относительной проницаемости для мембран, синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, от толщины экспериментальные результаты и данные теоретического моделирования; (в) зависимость проницаемости мембран толщиной 100 мкм, синтезированных методом двухстадийного анодирования, от толщины жертвенного слоя, сформированного в процессе первого анодирования: сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования.

проведения двухстадийного анодирования для получения высокопроницаемых мембран на основе анодного оксида алюминия.

Мембраны анодного оксида алюминия, обладающие иерархической структурой пор: особенности синтеза и изучение газопроницаемости

Мембраны анодного оксида алюминия, обладающие разветвленными порами, являются перспективным материалом для создания асимметричных мембран. В этом случае крупнопористый слой обеспечивает мембране механическую прочность, а слой с разветвленными порами является активным слоем, обеспечивающим фильтрационные характеристики. Ранее была выдвинута гипотеза о том, что при уменьшении напряжения анодирования в \sqrt{n} раз происходит ветвление поры на n частей [6]. Напротив, описание перестройки пористой структуры при увеличении напряжения анодирования в литературе противоречиво [7, 10, 11]. В рамках первого механизма предполагается, что увеличение напряжения анодирования сопровождается остановкой роста некоторых каналов, в то время, как их место занимает только один растущий канал [4, 7]. В рамках второго механизма предполагается объединение нескольких растущих пор в одну при увеличении напряжения [8]. Очевидно, что данные механизмы перестройки пористой структуры будут оказывать различное влияние на проницаемость мембраны. Для исследования процесса перестройки пористой структуры при изменении напряжения анодирования в работе были синтезированы слоистые мембраны. На первом этапе формировали слой с большим диаметром пор при напряжении 120В, затем для формирования разветвленных пор напряжение анодирования уменьшали в \sqrt{n} раз (где $n = 2, 3, 9$) и после формирования слоя пор малого диаметра определенной толщины напряжение анодирования поднимали до 120В. Для корректного расчета доли тупиковых пор в работе были синтезированы мембраны сравнения при напряжениях анодирования $120/\sqrt{n}$, где $n = 1, 2, 3, 9$. Параметры микроструктуры синтезированных мембран приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры мембран анодного оксида алюминия, обладающих иерархической пористой структурой.

Напряжение анодирования, В	Диаметр пор, нм	Расстояние между центрами пор ^б , нм	Толщины слоев, мкм		
			L_I	L_{II}	L_{III}
120	105 ^а	270	110	-	-
85	85 ^а	210	110	-	-
69	75 ^а	160	120	-	-
40	40	105	100	-	-
120-85-120	110 ^а (120В) 75 ^а (85В)	255 (120В)	30	55	20
120-69-120	110 ^а (120В) 70 ^а (69В)	245 (120В)	28	67	20
120-40-120В	75 ^б (120В)	240 (120В)	32	58	20

^а - Данные просвечивающей электронной микроскопии темплатированных углеродных нанотрубок

^б - Данные растровой электронной микроскопии с нижней поверхности оксидной пленки

Микроструктура мембран, обладающих иерархической пористостью, была исследована методом растровой электронной микроскопии с верхней и нижней

поверхности, а также со скола мембраны (рис. 7а-г). Кроме того, методом химического осаждения из газовой фазы были получены углеродные реплики пористой структуры, которые после растворения оксидной матрицы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7д, е). На микрофотографии скола (рис. 7в) видно, что уменьшение напряжения анодирования в $\sqrt{2}$ раз (120В \rightarrow 85В) приводит к одновременному ветвлению всех каналов на две части, при этом четко прослеживается граница области ветвления пор. В то же время, при увеличении напряжения анодирования четкой границы области, в которой происходит перестройка структуры, не наблюдается, а на микрофотографии можно наблюдать тупиковые поры (рис. 7г). Для того, чтобы подтвердить механизм, связанный с образованием тупиковых пор в процессе увеличения напряжения, нами было проведено измерение газопроницаемости синтезированных мембран с иерархической пористой структурой, а также мембран сравнения, синтезированных при постоянном напряжении. Все синтезированные мембраны демонстрируют кнудсеновский механизм диффузии газа (рис. 8-9). При этом уменьшение напряжения, при котором происходит формирование среднего слоя мембраны, приводит к значительному уменьшению её проницаемости. Так, проницаемость мембраны с порами, разветвленными на две части (ААо_120-85-120В), оказывается в два раза ниже, по сравнению с проницаемостью мембраны с неразветвленными порами (ААо_120В). Проницаемость мембран с порами, разветвленными на 3 и на 9 частей (ААо_120-69-120В и ААо_120-40-120В), оказывается соответственно в 3,2 и 16 раз ниже, чем проницаемость мембраны с прямыми порами. Данный факт, очевидно, свидетельствует в пользу первого из рассматриваемых механизмов перестройки структуры при подъеме напряжения анодного окисления.

Для оценки количества тупиковых пор, образующихся при увеличении напряжения, была использована модель многослойной мембраны [9]. Оценка коэффициента проницаемости (F , моль·м/(м²·Па·с)) для каждого из слоев

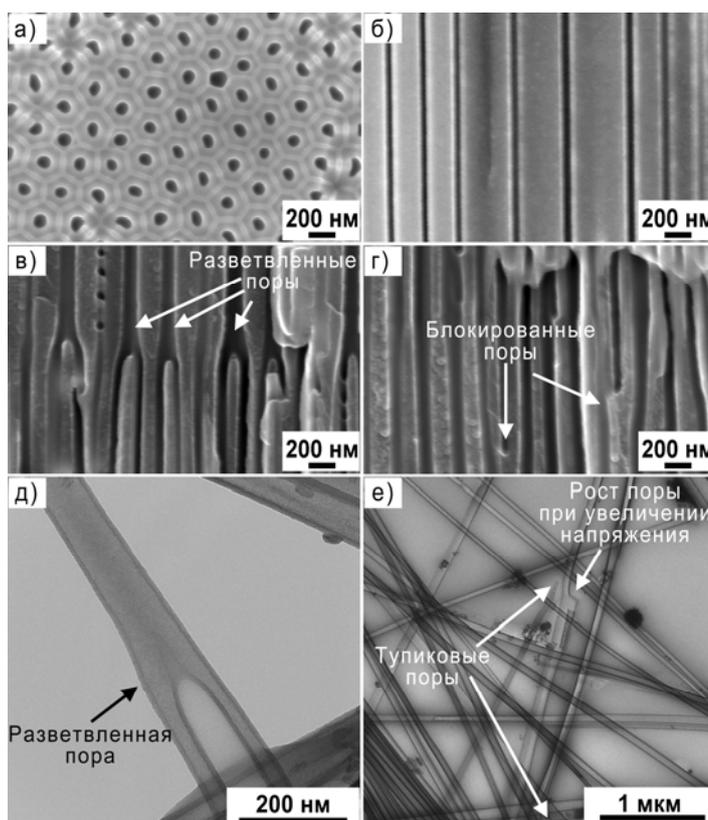


Рис. 7. Микроструктура мембран анодного оксида алюминия (а) нижняя поверхность мембраны, синтезированной при напряжении 120В после удаления барьерного слоя. Микрофотографии сколов мембран (б) с прямыми порами и (в) разветвленными порами: начало ветвления пор после уменьшения напряжения в $\sqrt{2}$ раз и (г) после увеличения напряжения в $\sqrt{2}$ раз. Микрофотографии ПЭМ с углеродной реплики, сформированной внутри разветвленной поры (д), и типичная микрофотография, использованная для анализа внутреннего диаметра пор (з).

проводилась, исходя из проницаемостей мембран сравнения, синтезированных при напряжениях $120/\sqrt{n}$ В. В случае, когда блокирования каналов не происходит, проницаемость мембраны должна рассчитываться по следующему выражению:

$$\frac{1}{P} = \sum \frac{L_i}{F_i} \quad (9)$$

где P – проницаемость мембраны, L_i – толщина слоя, F_i – коэффициент проницаемости i -ого слоя.

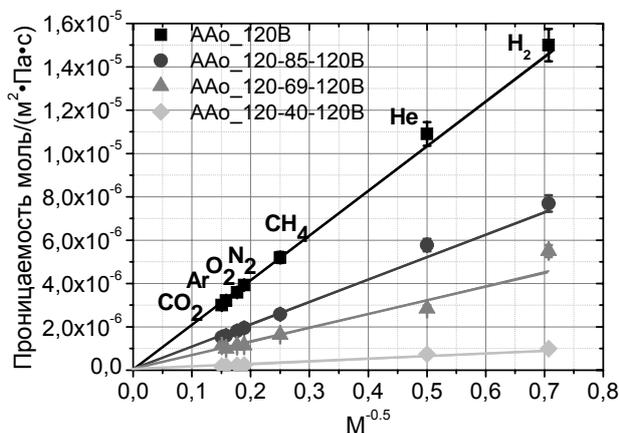


Рис. 8. Зависимость газопроницаемости слоистых мембран от обратного корня из молекулярной массы проникающего газа

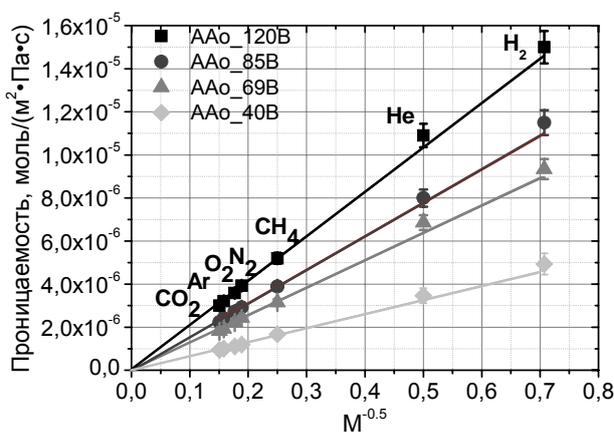


Рис. 9. Зависимость газопроницаемости мембран сравнения от обратного корня из молекулярной массы проникающего газа

Однако газопроницаемость многослойных мембран, полученная в эксперименте, оказывается существенно ниже по сравнению с результатами, рассчитанными из проницаемостей однослойных мембран. В предположении образования тупиковых пор выражение (8) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{1}{P} = \sum \frac{L_i}{\beta_i F_i} \quad (10)$$

где β соответствует доле незаблокированных пор на границе раздела между i -тым и $(i+1)$ -ым слоем. Поскольку тупиковые поры могут образовываться только при повышении напряжения, снижение проницаемости будет наблюдаться только для среднего слоя, в то время как коэффициент проницаемости верхнего и нижнего слоев можно принять равным коэффициенту проницаемости мембраны, синтезированной при напряжении анодирования 120В. Тогда количество незаблокированных пор в среднем слое может быть рассчитано по формуле:

$$\beta_{II} = \frac{L_{II}}{F_{II} \left(\frac{1}{P} - \frac{L_I}{F_I} - \frac{L_{III}}{F_{III}} \right)} \quad (11)$$

Используя экспериментальные значения для проницаемости слоистых мембран и значения коэффициентов проницаемости для мембран сравнения, было рассчитано значение β_{II} и произведение β_{II} на коэффициент проницаемости среднего слоя мембраны (таблица 2). Следует отметить, что значения, полученные для β_{II} , хорошо согласуются с предполагаемым количеством тупиковых пор, образующихся при увеличении напряжения, которое может быть рассчитано как $\frac{1}{\beta_{II}} - 1$.

Таблица 2. Характеристики газопроницаемости трехслойных мембран анодного оксида алюминия с иерархической структурой пор.

Напряжение анодирования, В	$P_{40} \cdot 10^6, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}}$	$F_{40} \cdot 10^{10}, \frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}}$		$\beta_{II} F_{II}^{40} \cdot 10^{10}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}}$	β_{II}	$\frac{1}{\beta_{II}} - 1$
		эксперимент	расчет	расчет		
120В	3.27±0.06	3.60±0.06	-	-	-	
85В	2.34±0.07	2.57±0.07	-	-	-	
69В	2.00±0.06	2.31±0.07	-	-	-	
40В	1.09±0.02	1.09±0.02				
120-85-120В	1.65±0.03	1.73±0.03	2.98	1.16±0.05	0.45	1,22
120-69-120В	1.02±0.02	1.17±0.02	2.72	0.79±0.03	0.34	2
120-40-120В	0.20±0.07	0.22±0.08	1.63	0.12±0.04	0.11	8

Таким образом, согласно рассчитанным коэффициентам β_{II} , количественно установлено, что в случае увеличения напряжения анодирования в \sqrt{n} раз прорастает только одна из n пор, в то время как все остальные поры блокируются и не вносят вклада в проницаемость мембраны. Прямым следствием данного результата является необходимость избегать увеличения напряжения анодного окисления для формирования высокопроницаемых мембран анодного оксида алюминия, чтобы избежать формирования тупиковых пор в объеме мембраны, которые не могут быть открыты процессами химического травления.

Газопроницаемость и газоселективность мембран анодного оксида алюминия

Газопроницаемость и газоселективность мембран анодного оксида алюминия с различным диаметром пор, синтезированных при напряжениях 20, 40 и 120В в 0.3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, была исследована с использованием различных индивидуальных газов (H_2 , He , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , CO_2 и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) и газовой смеси $\text{CH}_4/i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ с варьируемым соотношением компонентов. Газопроницаемость мембран была измерена в интервале температур от 25 до 250°C и перепаде давления на мембране от 0.3 до 3 бар. Установлено, что для постоянных газов основным механизмом переноса газа через мембрану является кнудсеновская диффузия (поток газа обратно пропорционален корню из его молекулярной массы, обратно пропорционален корню из абсолютной температуры проникающего газа и практически не зависит от давления). При этом, с увеличением диаметра пор мембраны и уменьшением длины свободного пробега молекул газа, свой вклад в процесс транспорта газа через мембрану начинает также вносить и вязкий поток, поскольку длина свободного пробега молекул газа становится сопоставимой с диаметром поры. С увеличением давления для газов с высоким давлением конденсации (CO_2 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) также проявляется вклад поверхностной диффузии, который, однако, не превышает 5% от общего потока газа через мембрану даже для мембран с наименьшим диаметром пор.

Зависимость газопроницаемости мембраны по конденсирующемуся газу (изобутану) при давлениях, близких к давлению конденсации от среднего давления (усредненное давление со стороны сырьевой смеси и пермеата), представлена на рис. 10. С увеличением среднего давления наблюдается незначительный рост газопроницаемости, который связан с вкладами вязкого потока и поверхностной диффузии. Кроме того, при определенном давлении наблюдается резкий рост проницаемости, связанный с началом конденсации газа в порах мембраны. Давления

начала конденсации хорошо согласуются с теоретическими значениями, рассчитанными для мембран с различным диаметром пор по уравнению Томпсона-Кельвина. В условиях конденсации в порах мембраны формируется слой жидкости, разность давлений под менисками которой оказывается значительно больше, чем перепад давления на мембране; данная модель предложена в работе [10]. При этом эффективный массоперенос через мембрану определяется потоком через незаполненную жидкостью часть поры, которая уменьшается по мере заполнения каналов жидкой фазой. Когда поры оказываются полностью заполнены конденсатом, перепад давления на мениске исчезает, а проницаемость мембраны резко падает. Проницаемость мембраны с диаметром пор селективного слоя 5 нм при реализации капиллярной конденсации возрастает в 22,6 раза, по сравнению с проницаемостью той же мембраны при давлении 1 атм (рис. 11).

В работе проведено исследование газоселективности мембран для смесей $\text{CH}_4/\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ при реализации кнудсеновского механизма диффузии и капиллярной конденсации изобутана в порах мембраны. Установлено, что фактор разделения $\alpha(\text{CH}_4/\text{i-C}_4\text{H}_{10})$ для мембраны с диаметром пор 16 ± 5 нм при реализации кнудсеновской диффузии не превышает 1,75, в то время, как идеальный фактор разделения для данной пары газов должен быть равен 1,90. Уменьшение реально наблюдаемого фактора разделения может объясняться передачей импульса от легких молекул метана к более тяжелым молекулам изобутана, за счет чего скорость потока легкого компонента уменьшается, а скорость потока тяжелого компонента увеличивается [11]. Дополнительное уменьшение фактора разделения происходит за счет обогащения пермеата легким компонентом, в результате чего происходит уменьшение разности парциальных давлений при ненулевом давлении за мембраной.

Селективность мембран, которой удается достичь в режиме кнудсеновской диффузии, является достаточно низкой. Кроме того, многих технологических задачах гораздо выгоднее отделять тяжелый компонент от потока легкого компонента. В связи с этим, в рамках работы было проведено изучение селективности мембран при течении газа в режиме капиллярной конденсации. Идеальная селективность мембраны для пары газов $\text{i-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ при 10°C и давлении, равном давлению конденсации изобутана, составляет 10 (рис. 11). Однако, при протекании через мембрану смеси газов содержащей 80 об. % $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ и 20 об. % CH_4 , наблюдается существенное

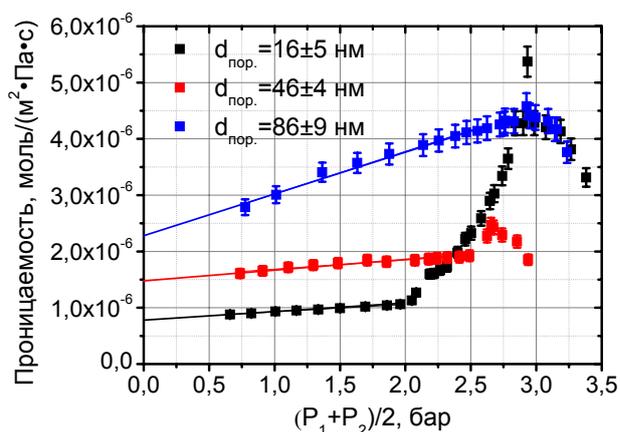


Рис. 10. Зависимость газопроницаемости мембран с различным диаметром пор по изобутану от среднего давления.

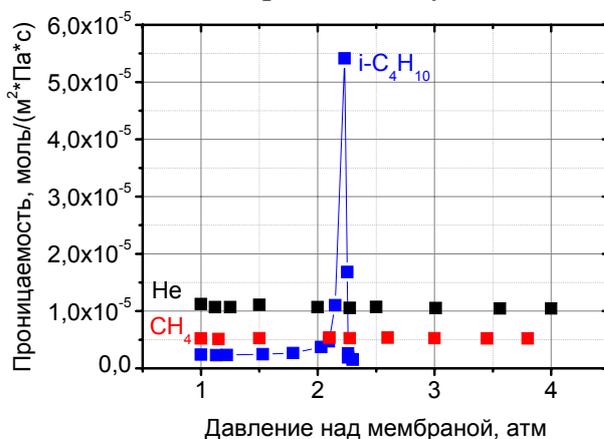


Рис. 11. Зависимость проницаемости для постоянных и конденсирующихся газов от давления над мембраной при температуре 10°C .

возрастание селективности до 16,2 за счет блокировки пор жидкой фазой изобутана, затрудняющей массоперенос метана через мембрану. Достигнутые значения селективности определяют перспективы использования мембран анодного оксида алюминия для разделения конденсирующихся газов по механизму капиллярной конденсации.

Жидкостная проницаемость мембран анодного оксида алюминия

Достаточно важной характеристикой мембранного материала при его использовании в баромембранных процессах является жидкостная проницаемость. В работе проведено исследование жидкостной проницаемости мембран анодного оксида алюминия с различным диаметром пор от 40 до 200 нм и толщиной 100 мкм с использованием растворителей с различной динамической вязкостью. Для всех изученных растворителей жидкостная проницаемость мембран линейно зависит от обратной динамической вязкости, что является свидетельством реализации потока Пуазейля при течении жидкости через мембрану. Жидкостная проницаемость по воде мембраны с диаметром пор 40 ± 5 нм и толщиной 100 мкм составляет $12 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$, а в случае мембраны с диаметром пор 195 ± 15 нм и толщиной 100 мкм – $79 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$, и является сопоставимой с такими коммерчески доступными мембранами, как MF Millipore и трековые мембраны из поликарбоната и полиэтилентерефталата.

Другим немаловажным требованием, предъявляемым к мембранным материалам, является их стабильность по отношению к потоку фильтруемой среды. Поэтому в рамках работы была исследована долговременная стабильность мембран при протекании как органических сред, так и водных растворов. Стабильность мембран анодного оксида алюминия по отношению к неводным средам была исследована на примере этанола ($\eta_{\text{EtOH}} = 1,20 \text{ мПа} \cdot \text{с}$) и диметилсульфоксида (ДМСО) ($\eta_{\text{ДМСО}} = 2,02 \text{ мПа} \cdot \text{с}$) (рис. 12). Было установлено, что при протекании органических жидкостей не наблюдается изменения проницаемости мембраны, а соотношение проницаемостей мембраны по этанолу и ДМСО обратно соотношению динамических вязкостей данных жидкостей. Несмотря на высокую стабильность мембран по отношению к органическим жидкостям, с практической точки зрения более важным является вопрос стабильности мембран в водных растворах. Поэтому в рамках данной работы была изучена стабильность мембран при протекании водных растворов с

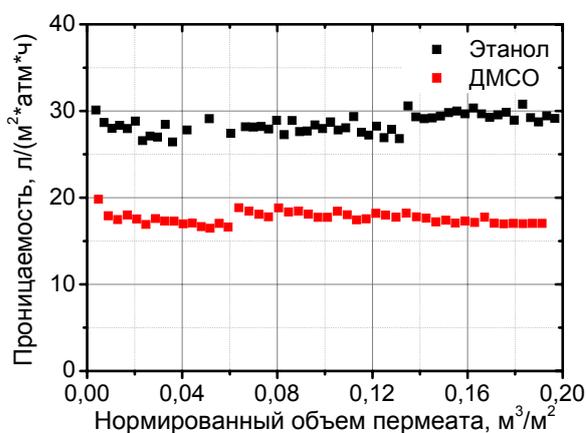


Рис. 12. Зависимость проницаемости мембран с диаметром пор 89 ± 7 нм и толщиной 100 мкм по этанолу и диметилсульфоксиду от нормированного объема пермеата.

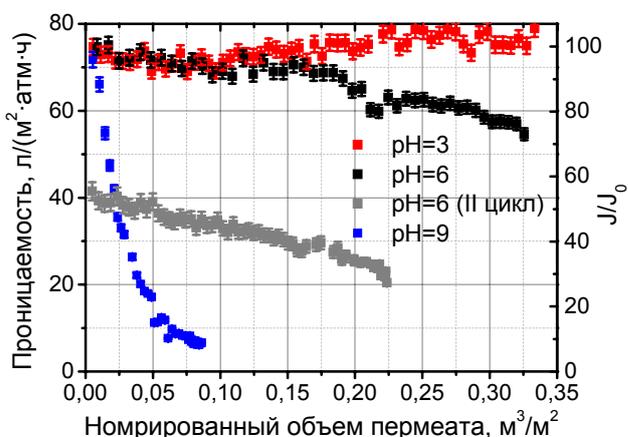


Рис. 13. Зависимость проницаемости мембран с диаметром пор 120 ± 15 нм и толщиной 100 мкм по воде от нормированного объема пермеата при различных значениях pH раствора

различным рН (рис. 13). При протекании через мембрану раствора с рН = 3 наблюдается небольшое увеличение проницаемости, связанное с частичным растворением материала мембраны. В то же время, при течении водного раствора с рН = 6 через каналы мембраны анодного оксида алюминия наблюдается деградация мембраны и падение потока жидкости на 20-30% после пропускания удельного объема жидкости $0.325 \text{ м}^3/\text{м}^2$. Кроме того, при сушке мембраны также наблюдается существенное снижение потока жидкости. Суммарное снижение проницаемости за два цикла использования при пропускании через мембрану удельного объема жидкости $0.55 \text{ м}^3/\text{м}^2$ составляет около 72% (с 75 до 20,7 л/($\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час}$)). При пропускании водного раствора с рН = 9 скорость деградации мембраны значительно увеличивается. Деградация мембраны в нейтральных и слабощелочных средах может объясняться частичным растворением материала мембраны и дальнейшим его переосаждением, приводящим к блокировке каналов мембраны. Растворение материала мембраны было подтверждено, наличием ионов алюминия в пермеате по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а переосаждение материала мембраны подтверждается методом растровой электронной микроскопии со скола мембраны после её использования (рис. 14).

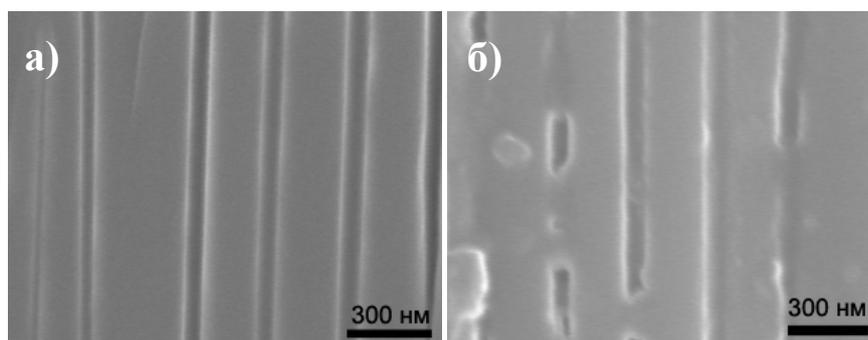


Рис. 14. Скол мембраны анодного оксида алюминия (а) до и (б) после измерения проницаемости по воде

Влияние химической модификации на транспортные свойства мембран анодного оксида алюминия

Для повышения стабильности мембран были рассмотрены подходы, связанные с высокотемпературным отжигом при температурах выше и ниже температуры кристаллизации аморфного оксида алюминия, гидротермальной кристаллизацией мембран, а также с модификацией поверхности стенок пор методом золь-гель синтеза и химического осаждения из газовой фазы. По результатам проведенных исследований было установлено, что отжиг при температуре ниже температуры кристаллизации не позволяет повысить стабильность мембраны по отношению к жидким средам – при протекании водных растворов наблюдается деградация мембраны. При использовании отжига выше температуры кристаллизации пористая структура оксидной пленки сохраняется, однако это приводит к деформации мембраны в макромасштабе и существенному охрупчиванию, что делает невозможным использование кристаллизованных пленок в качестве мембран. При гидротермальной кристаллизации наблюдается разрушение пористой структуры мембран. Использование метода золь-гель синтеза для покрытия поверхности стенок пор мембраны оксидом кремния также не позволяет избежать деградации мембраны при протекании через неё водных растворов.

Решением проблемы повышения деградационной устойчивости мембран является модификация стенок пор слоем углерода с помощью метода химического осаждения из газовой фазы. В работе показано, что при использовании в качестве прекурсора пропилена на поверхности стенок пор происходит равномерное формирование слоя углерода толщиной от 5 до 25 нм в зависимости от условий

синтеза (рис. 15). По результатам исследования сформированных в каналах мембраны углеродных тубуленов методами электронной дифракции и рамановской спектроскопии было установлено, что они состоят из аморфного углерода с размером графитоподобных областей около 5 нм.

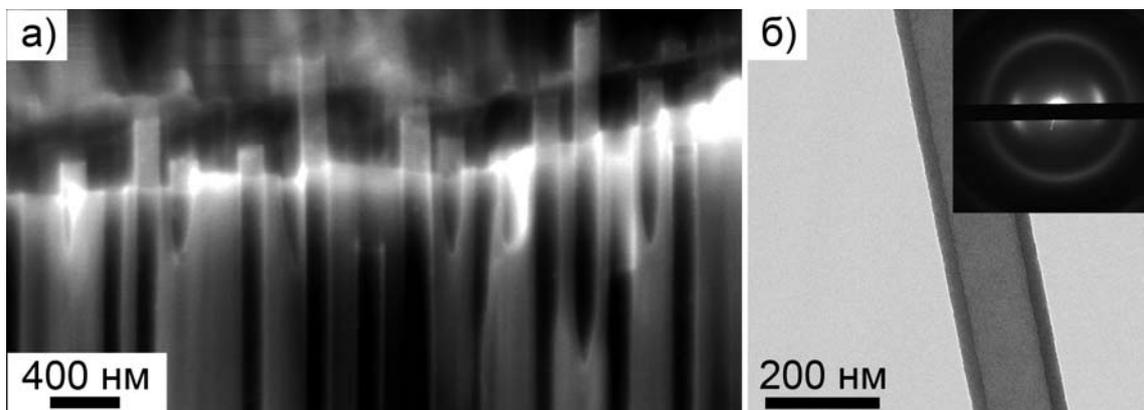


Рис. 15. Микрофотографии скола пленки анодного оксида алюминия после осаждения углерода (а) и углеродного тубулена после растворения оксидной матрицы, на вставке представлена картина электронной дифракции (б).

Использование данного метода модификации приводит к незначительному уменьшению проницаемости мембраны: газопроницаемость мембраны по азоту уменьшается с $(4.27 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$ до $(3.93 \pm 0.20) \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·Па·с), жидкостная проницаемость мембран по этанолу уменьшается с 31.6 ± 0.3 л/(м²·атм·час) до 26.0 ± 0.3 л/(м²·атм·час). В то же время данный метод модификации позволяет значительно повысить стабильность мембраны по отношению к водным растворам (рис. 16) – при течении воды не наблюдается уменьшение проницаемости мембраны. Кроме того, модификация мембран слоем углерода позволяет повысить её стабильность по отношению к кислой среде – скорость растворения мембраны уменьшается по сравнению с немодифицированной мембраной.

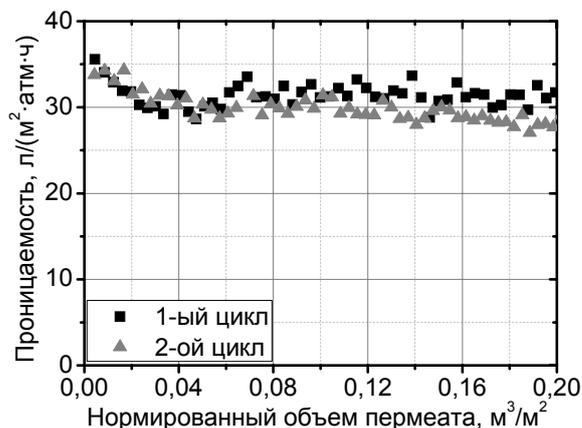


Рис. 16. Зависимость жидкостной проницаемости мембраны, модифицированной углеродом, по воде от объема пермеата, нормированного на площадь мембраны.

Процессы фильтрации и разделения макромолекул с использованием мембран анодного оксида алюминия

Высокая проницаемость мембран анодного оксида алюминия в совокупности с малым диаметром пор открывает возможности их использования для процессов разделения макромолекул в жидкой среде. В работе проведено исследование процессов ультрафильтрации раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА) с концентрацией 1 г/л, а также смеси бычьего сывороточного альбумина и бычьего гемоглобина (ГМГ) в ходе диализа.

Фильтрацию белков проводили с использованием асимметричных мембран с диаметром пор в активном слое 21 ± 7 нм (толщина ~ 1 мкм) и 80 ± 7 нм в крупнопористом суппорте. Зависимость удельного объема пермеата от продолжительности фильтрации БСА для исходной мембраны и мембраны,

модифицированной углеродом, была аппроксимирована с использованием модели, описывающей одновременное протекание процессов образования осадка на поверхности мембраны и блокировки пор (complete blocking – cake filtration model) [12]. По результатам аппроксимации данных зависимостей было установлено, что основной вклад в уменьшение проницаемости исходной мембраны вносит механизм образования гелевого слоя на поверхности мембраны, а для мембраны, модифицированной углеродом, вклады механизма образования гелевого слоя и механизма блокировки пор приблизительно равны за счет увеличения доли молекул белка, адсорбированных на стенках пор в результате гидрофобных взаимодействий. При этом степень отсекаемости молекул белка для исходной мембраны составляет 70%, а для модифицированной мембраны – 90%.

Для определения эффективности процесса разделения компонентов в ходе ультра- и микрофильтрации была исследована скорость транспорта белков с близкой молекулярной массой (БСА и ГМГ) в процессе диализа. Исследование проводилось при различных соотношениях заряда поверхности мембраны, изоэлектрическая точка (pI) которой лежит при pH = 8.2, БСА (pI = 4,7; $M_r = 66$ кДа) и ГМГМ (pI = 6,8; $M_r = 69$ кДа). По результатам измерения скорости диффузии индивидуальных компонентов было установлено, что максимальная скорость диффузии белка через мембрану наблюдается в случае различных зарядов поверхности стенок пор мембраны и белка (рис. 17). В этом случае происходит адсорбция белка на поверхности стенки поры за счет электростатических взаимодействий, что приводит к компенсации заряда поверхности стенки поры и уменьшению эффективного диаметра канала, при этом за счет компенсированного заряда молекулы белка движутся без значительного сопротивления. В случае одноименных зарядов поверхности стенки поры и белка скорость диффузии снижается за счет влияния электростатического взаимодействия. При этом для разделения смеси белков может быть подобран такой pH среды, при котором один из белков будет заряжен одноименно с поверхностью мембраны, в результате чего его транспорт будет затруднен, а другой белок будет заряжен разноименно, и для него будет наблюдаться компенсация заряда и облегченный транспорт через канал мембраны. Разделение смеси БСА и ГМГ в процессе диализа было проведено при pH среды, равном 5.5 (рис. 18). При этом pH молекулы альбумина заряжены отрицательно, а поверхность стенок пор мембраны и молекулы гемоглобина – положительно. В данных условиях с использованием мембраны анодного оксида алюминия с диаметром пор 20 нм удается достичь степени разделения альбумин/гемоглобин, равной 326. Такой высокий коэффициент

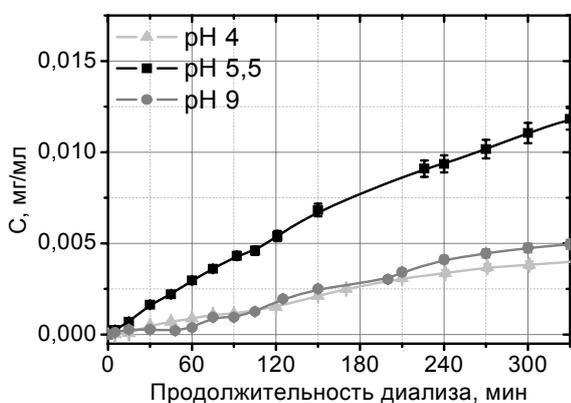


Рис. 17. Диффузия молекул БСА через мембрану с диаметром пор 57 ± 3 нм при различных pH среды.

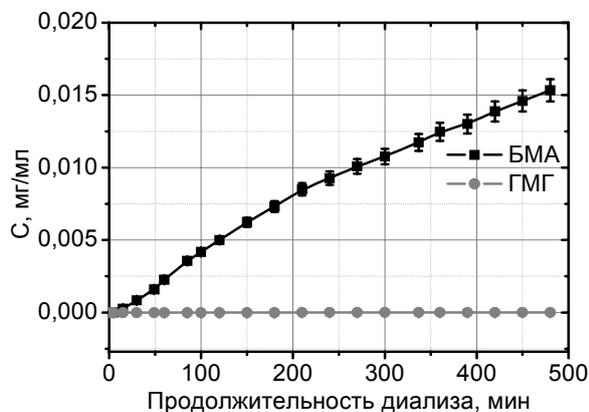


Рис. 18. Разделение смеси молекул БСА и ГМГ на мембране с диаметром пор 20 нм при pH = 5.5.

разделения может быть также объяснен за счет того, что адсорбция отрицательно заряженных молекул БСА к поверхности стенки поры приводит к практически полной блокировке канала и делает невозможным диффузию молекул ГМГ.

Таким образом, в рамках работы показана возможность использования мембран анодного оксида алюминия для проведения процессов фильтрации раствора от содержащихся в нем макромолекул, а также продемонстрирована возможность разделения белков с близкими молекулярными массами, но различными изоэлектрическими точками в процессе диализа. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности использования модифицированных мембран анодного оксида алюминия в процессах разделения в жидкой среде.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика формирования мембран анодного оксида алюминия с заданной микроструктурой, позволяющая добиться воспроизводимой проницаемости мембран. Методика основана на контроле напряжения анодирования, заряда, протекшего в процессе окисления и химическом травлении барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Толщина мембраны регулируется по заряду, протекшему в процессе анодирования; установленные значения коэффициента пропорциональности варьируются в диапазоне от 0.415 до 0.597 (мкм·см²)/Кл при изменении напряжения от 40 до 140В. Диаметр пор мембраны определяется напряжением анодирования в соответствии с соотношением $d = k \cdot U$, где k составляет от 0,6 до 1,2 в зависимости от электролита и условий окисления, а также продолжительностью травления барьерного слоя.

2. По результатам исследования газопроницаемости мембран установлено, что основным механизмом переноса газа через мембраны является кнудсеновская диффузия; незначительный вклад в перенос газа через поры вносит вязкий поток (до 20%) и поверхностная диффузия (до 5%) . На примере изобутана проведено исследование зависимости газопроницаемости мембран от давления для конденсирующегося газа. Показано, что капиллярная конденсация изобутана в каналах мембраны приводит к существенному (более 20 раз) увеличению проницаемости, при этом значительно повышается селективность мембран по отношению к конденсирующемуся компоненту – фактор разделения для смеси изобутан/метан достигает 16,2 при проницаемости мембраны по $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, равной $5.4 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·Па·с).

3. Впервые, на примере изучения газопроницаемости мембран синтезированных методом одно- и двухстадийного анодирования, проведено исследование влияния упорядоченности пористой структуры на их функциональные свойства. Показано, что для получения высокопроницаемых мембран необходимо использовать метод двухстадийного анодирования, поскольку процессы упорядочения пористой структуры приводят к блокировке части пор и снижению проницаемости мембраны. В работе предложена модель, описывающая влияние процесса упорядочения пористой структуры на газопроницаемость мембран.

4. С использованием метода измерения газопроницаемости мембран исследованы процессы перестройки пористой структуры, происходящие при изменении напряжения анодирования. Однозначно установлено, что уменьшение напряжения анодирования в \sqrt{n} раз приводит к ветвлению одного канала на n частей, в то же время, увеличение напряжения анодирования в \sqrt{n} раз приводит к тому, что только один из n каналов увеличивается в диаметре и продолжает свой рост, в то

время как остальные каналы оказываются заблокированными, что существенно снижает проницаемость мембраны. На основании этого исследования было установлено, что для формирования высокопроницаемых асимметричных мембран на основе анодного оксида алюминия необходимо последовательно уменьшать напряжение анодирования на заключительной стадии синтеза мембран, с целью формирования селективного слоя.

5. Установлено, что мембраны анодного оксида алюминия обладают высокой жидкостной проницаемостью (до 70 л/(м²·час·атм) по воде), сравнимой с коммерчески доступными аналогами. Установлена высокая стабильность мембран по отношению к органическим фазам, в то же время при протекании водных растворов через поры наблюдается их деградация, обусловленная частичным растворением и последующим переосаждением материала стенок пор, что приводит к блокировке канала для течения жидкости. При этом скорость деградации мембраны возрастает с увеличением pH раствора. Проблема деградации мембран решена путем химической модификации поверхности стенок пор слоем углерода, полученного путем химического осаждения из газовой фазы.

6. Показана возможность использования асимметричных мембран анодного оксида алюминия (диаметр пор активного слоя 21±7 нм) для проведения процессов ультрафильтрации на примере растворов бычьего сывороточного альбумина. Степень отсека альбумина для модифицированных мембран достигает 90%. Кроме того, мембраны могут быть использованы для разделения макромолекул с близкой массой, но различными изоэлектрическими точками. Установлено, что скорость диффузии молекул белка через мембрану определяется двумя факторами: электростатическим взаимодействием молекул белка со стенками поры и адсорбцией молекул, приводящей к уменьшению эффективного диаметра канала. При этом вклад этих факторов определяется соотношением зарядов поверхности стенки поры и диффундирующих молекул белка. Максимальный коэффициент разделения альбумин/гемоглобин наблюдается при проведении диализа на симметричных мембранах с диаметром пор 21±3 нм и составляет 326.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zixue Su and Wuzong Zhou. Porous Anodic Metal Oxides. // Science Foundation in China. 2008. V.16. N.1. P.36.
2. Sulka G.D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. // Nanostructured Materials in Electrochemistry. Ed. Eftekhari A. Wiley-VCH. 2008. P.24.
3. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. // Nature Materials. 2006. V.5. N.9. P.741-747.
4. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum. // Journal of Physical Chemistry C. 2011. V.115. N.48. P.23726-23731.
5. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Y., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium. // Journal of Materials Chemistry. 2012. V.22. N.24. P.11922-11926.
6. Li J., Papadopoulos C., Xu J. Nanoelectronics - Growing Y-junction carbon nanotubes. // Nature. 1999. V.402. N.6759. P.253-254.

7. Chen S.S., Ling Z.Y., Hu X., Li Y. Controlled growth of branched channels by a factor of $1/\sqrt{n}$ anodizing voltage? // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V.19. N.32. P.5717-5719.
8. Su Z.X., Zhou W.Z. Pore diameter control in anodic titanium and aluminium oxides. // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V.21. N.2. P.357-362.
9. Lira H.D.L., Paterson R. New and modified anodic alumina membranes - Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2002. V.206. N.1-2. P.375-387.
10. Sidhu P.S., Cussler E.L. Diffusion and capillary flow in track-etched membranes. // *Journal of Membrane Science*. 2001. V.182. N.1-2. P.91-101.
11. Wu J.C.S., Flowers D.F., Liu P.K.T. High-Temperature Separation of Binary Gas-Mixtures Using Microporous Ceramic Membranes. // *Journal of Membrane Science*. 1993. V.77. N.1. P.85-98.
12. Peng Lee K., Mattia D. Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: Characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies // *Journal of Membrane Science*. 2013. V.435. P.52-61.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Петухов Д.И.**, Елисеев А.А., Булдаков Д.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Ямпольский Ю.П., *Анодный оксид алюминия: мембраны с контролируемой газопроницаемостью* // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2009. Т.43. №3. С. 16-22.
2. Елисеев А.А., **Петухов Д.И.**, Напольский К.С., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., *Газопроницаемость пленок анодного оксида алюминия* // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2010. Т.48. №4. С. 21-25.
3. Иванов Р.П., Елисеев А.А., Напольский К.С., **Петухов Д.И.**, Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Формирование пленок анодного оксида алюминия при высоких напряжениях* // Альтернативная энергетика и экология, 2010, №8, С.74-78.
4. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., **Petukhov D.I.**, Lukashin A.V., Chen S.F., Liu C.P., Tsirlina G.A., *Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential* // *Electrochimica Acta*. 2011. V.56. N.5. P.2378–2384.
5. **Petukhov D.I.**, Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Garshev A.V., Tretyakov Yu.D., Chernyshov D., Bras W., Chen S.F., Liu C.P., *Mechanically stable flat anodic titania membranes for gas transport applications* // *Journal of Porous Materials*. 2012. V.19. N.1. P.71-77.
6. **Petukhov D.I.**, Napolskii K.S., Eliseev A.A. *Permeability of anodic alumina membranes with branched channels* // *Nanotechnology*, 2012, V.23 N.33 Article number 335601 (6 PP)
7. Чан Х.К., Поветкин А.Д., Кольцова Э.М., **Петухов Д.И.**, Елисеев А.А. *Математическая модель массопереноса в поре на основе молекулярной динамики с применением алгоритма параллельных вычислений* // *Фундаментальные исследования: Технические науки*. 2012. Т.2. №3. С.432-436.
8. **Petukhov D.I.**, Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A., *Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. V5. N.16. P.7819-7824.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: к.х.н., доц., **А.А. Елисееву** и д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **А.В. Лукашину**. Автор признателен коллективу лаборатории неорганического материаловедения и лично **Д.А. Булдакову** за постоянную помощь в работе. Автор благодарит к.х.н. **К.С. Напольского** за помощь в проведении экспериментов и плодотворное обсуждение полученных результатов. За помощь при создании установок для измерения транспортных свойств мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия, а также за помощь в интерпретации полученных результатов автор благодарит **Ю.П. Ямпольского** и **А.Ю. Алентьева** (ИНХС РАН).

Автор выражает благодарность основателю Факультета наук о материалах **Ю.Д. Третьякову** за проявленный интерес к работе, внимание и ценные замечания. За плодотворное обсуждение полученных результатов и помощь в подготовке текста диссертации автор благодарит **О.А. Брылёва**, **А.В. Гаршева**, **О.А. Шляхтина**. За помощь в проведении измерений автор благодарит **Т.В. Филиппову** (Химический факультет МГУ), **И.В. Рослякова**, **М.В. Харламову** (Факультет наук о материалах МГУ), **С.С. Абрамчука** (Физический факультет МГУ). Кроме того, автор благодарен студентам **М.В. Берекчияну**, **А.А. Тишкину** и **А.Г. Лебедеву** (Факультет наук о материалах МГУ) за помощь в синтезе и исследовании ряда образцов. Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку.