

УДК 66.081

Квантово - химические расчеты сорбции и транспорта молекул воды в мембранах на основе оксида графена

Лесных Александра Александровна^(*)

lesnykhaa@my.msu.ru

Гурьянов Константин Евгеньевич

GurianovKE@yandex.ru

Елисеев Андрей Анатольевич

eliseev@inorg.chem.msu.ru

Елисеев Артем Анатольевич

artem.a.eliseev@gmail.com

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Аннотация. Исследованы сорбционная емкость и проницаемость мембран на основе оксида графена для молекул воды при различных парциальных давлениях водяного пара. Показано значительное изменение проницаемости оксида графена по воде от $\sim 1,8 \cdot 10^{-8}$ до $\sim 3,1 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·Па⁻¹·с⁻¹ при увеличении межслоевого расстояния от $\sim 0,72$ до $\sim 1,22$ нм. Это объясняется увеличением количества подвижных частиц от 0,28 до 1,24 молекул воды на атом углерода и возрастанием коэффициента диффузии от $\sim 4,6 \cdot 10^{-13}$ до $\sim 2,0 \cdot 10^{-9}$ м²·с⁻¹, что сопоставимо с самодиффузией воды. Экспериментальные данные подтверждаются полуэмпирическим моделированием движения воды в структуре оксиде графена, демонстрирующим уменьшение количества водородных связей между молекулами воды и слоем оксида графена. Это приводит к уменьшению активационных барьеров транспорта от $\sim 0,5$ до $\sim 0,12$ эВ при увеличении межслоевого расстояния, а также к большему упорядочению молекул воды между слоями оксида графена.

Ключевые слова: мембраны, оксид графена, полуэмпирические квантово-химические расчеты, осушение, газоразделение, количественные расчеты ИК

Quantum Chemical Calculations of Sorption and Transport of Water Molecules in Graphene Oxide Membranes

Lesnykh Aleksandra Aleksandrovna^(*)

lesnykhaa@my.msu.ru

Guryanov Konstantin Yevgenyevich

GurianovKE@yandex.ru

Yelisseyev Andrey Anatolyevich

eliseev@inorg.chem.msu.ru

Yelisseyev Artem Anatolyevich

artem.a.eliseev@gmail.com

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Abstract. The sorption capacity and permeability of graphene oxide membranes for water molecules at various partial pressures of water vapor have been studied. A significant change in the permeability of graphene oxide through water from $\sim 1.8 \cdot 10^{-8}$ to $\sim 3.1 \cdot 10^{-5}$ mol·m⁻²·Pa⁻¹·s⁻¹ is shown with an increase in the interlayer distance from ~ 0.72 to ~ 1.22 nm. This is explained by an increase in the number of mobile particles from 0.28 to 1.24 water molecules per carbon atom and an increase in the diffusion coefficient from $\sim 4.6 \cdot 10^{-13}$ to $\sim 2.0 \cdot 10^{-9}$ m²·s⁻¹, which is comparable to water self-diffusion. The experimental data are confirmed by semi-empirical modeling of water motion in the graphene oxide structure, demonstrating a decrease in the

number of hydrogen bonds between water molecules and the graphene oxide layer. This leads to a decrease in the activation barriers of transport from ~ 0.5 to ~ 0.12 eV with an increase in the interlayer distance, as well as to a greater ordering of water molecules between the layers of graphene oxide.

Keywords: membranes, graphene oxide, semi-empirical quantum chemical calculations, dehumidification, gas separation, quantitative calculations of FTIR

Введение. Процессы мембранного разделения газов и жидких смесей находят широкое применение в промышленности. К настоящему моменту мембраны широко используются для очистки и опреснения воды, газоразделения, медицины и водородной энергетике. В подавляющем большинстве для процессов разделения используются полимерные мембраны, предельные проницаемости и селективности которых обратно пропорциональны друг другу [1]. В связи с этим, исследование и разработка принципиально нового семейства мембранных материалов, обладающих большими значениями данных параметров, является перспективным направлением материаловедения.

Одним из основных и хорошо изученных семейств являются мембраны на основе квази-двумерных соединений. Среди них особое внимание уделяется мембранам на основе оксида графена. С химической точки зрения оксид графена представляет собой графеновый лист, покрытый с обеих сторон функциональными группами [2]. Несмотря на огромное количество работ, посвященных использованию оксида графена в качестве мембран [3], изучению их микроструктуры и химического состава уделяется недостаточно внимания. В связи с этим механизм массопереноса через мембраны остается слабоизученным. Одним из весьма перспективных направлений для исследования механизма массопереноса является использование полуэмпирических квантово-химических расчетов. Сочетание квантово-химических расчетов с данными о химическом составе, микроструктуре и проницаемости мембран, позволят детально изучить механизм массопереноса в наноканалах мембран на основе оксида графена.

Методы и материалы, результаты. С помощью полуэмпирических методов проведено моделирование структуры оксида графена (ОГ) с различным содержанием адсорбированной воды и транспорта молекул воды между слоями. Установлено линейное возрастание равновесного межслоевого расстояния в ОГ с увеличением количества адсорбированной воды (рис. 1, *a*), не зависящее от степени окисленности ОГ (соотношение C:O). При этом энергия адсорбции воды в межслоевое пространство ОГ существенно изменяется при увеличении степени окисленности слоев. Избыточная теплота адсорбции относительно процесса объемной конденсации наблюдается при соотношении C:O < 2.5 и составляет порядка 10 ккал/моль. Рассчитанные сорбционные кривые хорошо описываются в рамках уравнения адсорбции Дубина — Астахова (рис. 1, *б*).

Результаты квантово-химического моделирования иллюстрируют довольно сильное влияние как количества интеркалированных молекул воды,

так и плотности воды в структуре на проницаемость оксида графена по воде (рис. 2). Кроме того, на величину межслоевого расстояния могут влиять тепловые колебания. Таким образом, можно учитывать структурные колебания оксида графена для определения межслоевого расстояния в условиях эксплуатации, что сопровождается снижением плотности интеркалирующей фазы и снижением энергий активации для дальнейшего переноса молекул воды.

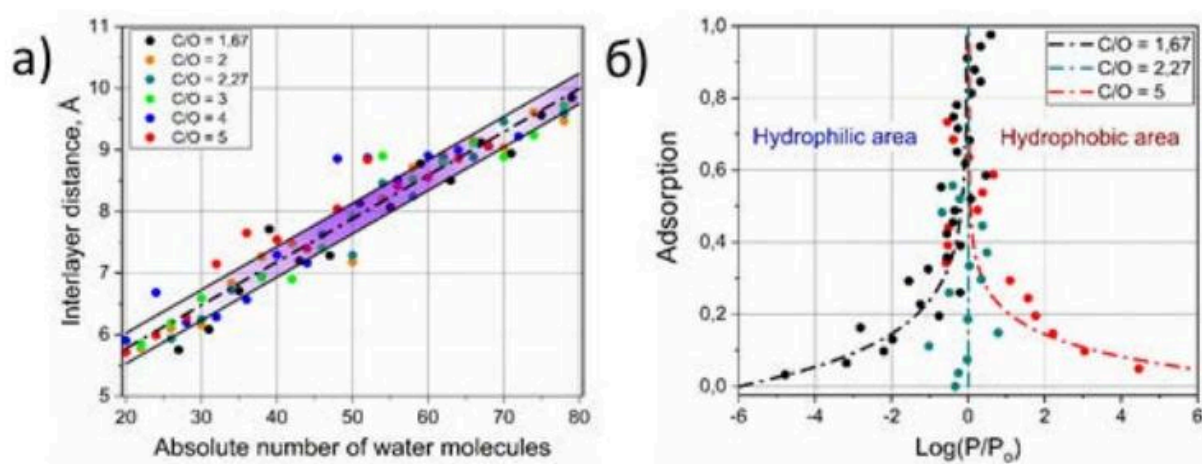


Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния от количества сорбированной воды (а) и кривые сорбции воды в оксид графена с разной степенью окисленности (б)

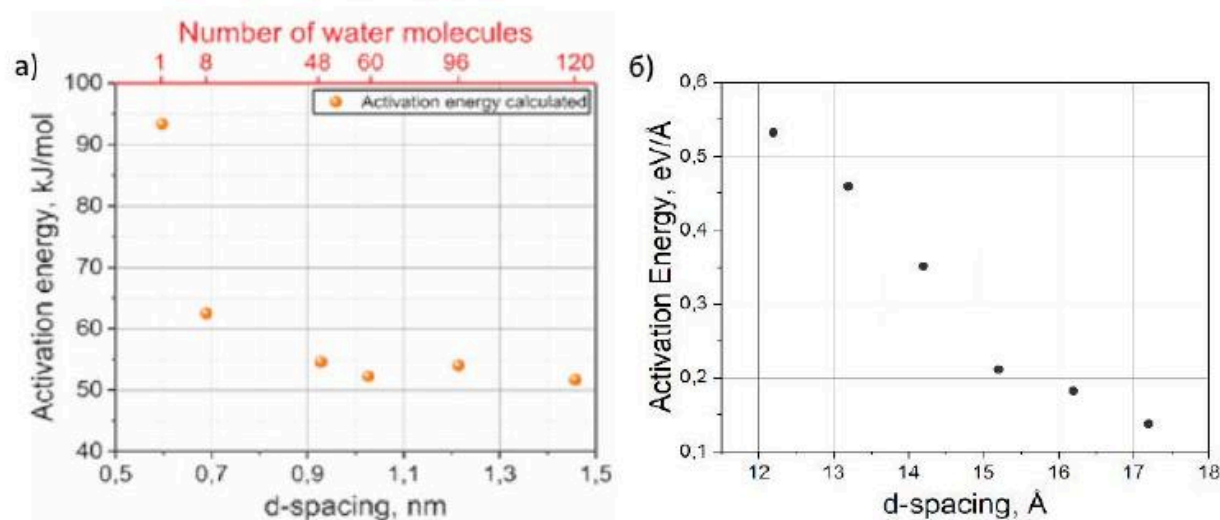


Рис. 2. Зависимость энергии активации от количества интеркалированных молекул воды (а); зависимость энергии активации от межслоевого расстояния при 96 молекулах воды в структуре (б)

Заключение. Увеличение коэффициента диффузии при возрастании межслоевого расстояния хорошо согласуется с полуэмпирическим моделированием транспорта молекул воды между слоями оксида графена. Это связано с уменьшением энергии активации транспорта от ~1,0 до ~0,5 эВ при увеличении расстояния между слоями оксида графена от ~0,6 до ~0,9 нм. Даль-

нейшее уменьшение энергетического барьера до ~0,15 эВ связано с уменьшением плотности (увеличение структурной однородности молекул воды) слоя воды в структуре оксиде графена.

Работа выполнена при поддержке гранта № 23-13-00195.

Список источников

- [1] Park H.B. et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. Science, 2017, vol. 356, no. 6343.
- [2] He H. et al. A new structural model for graphite oxide. Chem. Phys. Lett., 1998, vol. 287, no. 1-2, pp. 53-56.
- [3] Joshi R.K. et al. Graphene oxide : the new membrane material. Appl. Mater. Today., Elsevier Ltd., 2015, vol. 1, no. 1, pp. 1-12.