ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/140

СЕЛЕКТИВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ВОДЫ С ПРИМЕСНЫМИ ИОНАМИ ЧЕРЕЗ ПРЯМОУГОЛЬНЫЕ НАНОПОРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОМЕМБРАН

Цуканов А.А., Шилько Е.В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Недавние исследования влияния геометрии пор на их проницаемость и селективность показали, что мембраны с щелевидными порами способны обеспечить более высокую эффективность и селективность при заданной величине проницаемости, чем мембраны с цилиндрическими порами [1]. Щелевидная геометрия поры является предельным случаем прямоугольной с большим соотношением длин сторон. Примером материала с прямоугольными нанопорами является синтезированный кристаллический 2D-сопряженный ароматический полимер (2D-CAP) со структурой подобной пористому графену [2]. Такой материал, согласно численным оценкам, характеризуется 100% задержкой ионов Na и Cl и высокой водопроводимостью $1172 \text{ л}/(\text{м}^2 \times \text{ч} \times \text{бар})$ [3], что превосходит параметры существующих коммерческих мембран и теоретические оценки характеристик других перспективных мембран [4]. Таким образом, разработка нанопористых материалов с порами прямоугольного сечения представляется перспективной для создания эффективных мембран опреснения воды, а также разделения ионов [5]. При этом в качестве основы перспективны наноматериалы, имеющие двумерную структуру, как нанолисты графена, нитрида бора, карбида бора, борофен, двумерные дихалькогениды переходных металлов, фосфорен и др.

Структура гидратной оболочки иона на интерфейсе с наноструктурированным материалом определяет селективность и проницаемость нанопористого материала. Электростатическое взаимодействие со стенкой или периметром нанопоры является дополнительным фактором, контролирующим селективность поры по отношению к анионам и катионам (см. например, [6]). Благодаря естественной полярности атомной пары бор-азот, нанолист гексагонального нитрида бора (BNNS) был выбран в качестве основы нанопористой мембраны для исследований в настоящей работе.

Рис. 1. Постановка численных экспериментов: (а) – общий вид расчетной области. Крайние нанолисты выполняют роль поршней для поддержания давления и его градиента, средний нанолист (указан желтой стрелкой) выполняет роль фильтрационной мембраны; (б), (в) – две из восьми рассмотренных мембран h-BN. Названия для моделей «зигзаг» и «кресло» выбраны согласно принятой терминологии для нанотрубок разной хиральности. Числа указывают номер модели и количество пор на расчетную ячейку. Обозначения: В–розовый, N–синий (нанолист), H–сине-зеленый, Na–синий (свободный), вода показана прозрачной поверхностью.

Постановка численных экспериментов представлена на Рис.1а. Химическое строение BNNS позволяет формировать поры с разным составом периметра из атомов B_n, N_n или B_nN_n, при этом за счет разницы в электроотрицательностях атомов, бор имеет положительный парциальный заряд, азот – отрицательный. Прямоугольные нанопоры типа «зигзаг» (Рис.1б) по длинной стороне периметра имеют с одной стороны только атомы бора, с противоположной – атомы азота. Таким образом, одна сторона (В) имеет локальный положительный заряд,

Секция 3. Проблемы компьютерного конструирования материалов с иерархической структурой

вторая (N) – отрицательный. Обе длинные стороны нанопор типа «кресло» образованы дипольными парами -B-N- (Рис 1в). Названия для моделей «зигзаг» и «кресло» выбраны согласно принятой терминологии для нанотрубок разной хиральности (“zigzag”, “armchair”), различие заключается лишь в том, что тип нанотрубки определяется по структуре торца, в то время как для прямоугольной нанопоры более естественно определять тип по структуре ее длинной стороны.

С использованием полноатомной неравновесной молекулярной динамики (NEMD) были получены оценки водопроводимости и процента задержки ионов Na и Cl для 8 модельных h-BN мембран с прямоугольными порами различной ширины. Модельные мембраны «зигзаг1х6» и «кресло3х4» задерживают 100% ионов хлора, при этом нанопора типа «зигзаг», несмотря на меньшую ширину, пропускает ионы Na⁺. Мембрана «кресло3х4» демонстрирует 100% задержку натрия. Водопроницаемость как отдельной нанопоры, так и мембраны выше в случае мембраны «кресло3х4» по сравнению с «зигзаг1х6». Расчеты фильтрации через две мембраны с узкими нанопорами типа «кресло» шириной 5.010 Å и 6.262 Å свидетельствуют о непроницаемости таких мембран (при разности давлений 50 МПа). Согласно результатам расчетов для мембран с широкими нанопорами (шириной 8.676 Å и 10.845 Å типа «зигзаг» и 10.018 Å типа «кресло»), они характеризуются более низкими селективностью и показателями задержки ионов. Тем не менее, узкие прямоугольные нанопоры остаются интересными для задач газоразделения, в то время как широкие перспективны и для задач опреснения и разделения ионов, но после функционализации их периметра определенными химическими группами, что является предметом дальнейших исследований.

Наибольшую эффективность «проницаемость-селективность» демонстрирует модельная мембрана «кресло3х4» с нанопорами шириной 7.514 Å, 100% задержкой ионов Na⁺ и Cl⁻ и водопроводимостью ~642 л/(м²×ч×бар). Таким образом, она занимает место рядом с модельной мембраной на основе пористого однослойного нанолита дисульфида молибдена MoS₂ [4], уступая в 1.8 раза по водопроводимости двухслойной 2D-CAP мембране [3].

Численное моделирование выполнено с использованием LAMMPS [7] на суперкомпьютере «Ломоносов-2» НИФЦ МГУ им. М.В. Ломоносова [8].

1. Kanani D. M. et al. Permeability–selectivity analysis for ultrafiltration: Effect of pore geometry // Journal of membrane science. 2010. T. 349. №. 1-2. С. 405-410.
2. Liu W. et al. A two-dimensional conjugated aromatic polymer via C–C coupling reaction // Nature chemistry. 2017. T. 9. №. 6. С. 563.
3. Yan Y. G. et al. A graphene-like membrane with an ultrahigh water flux for desalination // Nanoscale. 2017. T. 9. №. 47. С. 18951-18958.
4. Heiranian M., Farimani A. B., Aluru N. R. Water desalination with a single-layer MoS₂ 2 nanopore // Nature communications. 2015. T. 6. С. 8616.
5. Цуканов А. А., Шилько Е. В., Гутманас Э., Псахье С. Г. Избирательная фильтрация жидкостей в материалах с щелевидными нанопорами // Физическая мезомеханика. 2018. Т. 21. №. 5. С. 16-22.
6. Tsukanov A. A., Psakhie S. G. Nanopore wall-liquid interaction under scope of molecular dynamics study // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing. 2017. T. 1909. №. 1. С. 020222.
7. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // Journal of computational physics. 1995. T. 117. №. 1. С. 1-19.
8. Sadovnichy V.A., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V. "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University // Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. Chapman and Hall/CRC. 2013. С. 283-308.