УДК 544.726+637.1 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110

МЕМБРАНИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1d-, 2d- ТА 3d-ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Л. М. Рождественська*, К. О. Куделко, Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько, В. М. Огенко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Розглянуто модифікування полімерних та керамічних мембран новітніми одно,-дво- та тривимірними вуглецевими наноматеріалами: вуглецевими нанотрубками, фуленами та їхніми похідними, окисленим та відновленим графеном. Показано, що вуглецеві матеріали можна інкорпорувати до мембранних матриць як у вигляді самостійних компонентів, так і в складі багатокомпонентного модифікатора. Основними способами модифікування є додавання модифікаторів до розчину полімеру з подальшим формуванням полімерних мембран, інкорпорування наночастинок до пор попередньо сформованих мембран, осадження на зовнішній поверхні, формування безпосередньо у порах матриці. Отримані композиційні мембрани мають підвищену механічну міцність, їх застосовують для первапорації, газорозділення, баромембранних процесів та низькотемпературних паливних елементів. Гідрофільні вуглецеві модифікатори збільшують стійкість мембран до забруднень органічними речовинами та біообростання, покращують їхню розділову здатність. Іонообмінні мембрани, модифіковані фуленолами та окисленим графеном, зберігають високу протонну провідність за умов підвищених температур та низької вологості. Вуглецеві добавки сприяють підвищенню продуктивності та забезпечують антибактеріальну активність композитних мембран у процесах баромембранного розділення. Композити, що включають нанотрубки та іонообмінний біополімер або окислений графен та неорганічний іоніт, надають полімерним мембранам селективності щодо неорганічних іонів. Розділова здатність таких мембран зумовлена як розмірним, та і зарядовим ефектами. Агрегати наночастинок модифікатора блокують пори і не пропускають великі молекули органічних речовин всередину мембран, а функціональні групи модифікатора забезпечують зарядовий ефект.

Ключові слова: мембрани, наноматеріали, вуглецеві нанотрубки, фуленен, графен.

ВСТУП. Мембранні технології (зворотний осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація, мікрофільтрація тощо) набувають широкого розповсюдження як процеси фазового розділення: очищення питної води, стічних вод, промислових стоків, рідких відходів та вилучення цінних компонентів [1]. Мембрани є ключовими елементами цих процесів. Очікується, що світовий ринок мембран до 2024 року зросте до 8,3 млрд доларів США. Зважаючи на пандемію 2019–21 рр., можна прогнозувати, що попит на мембрани в наступному десятилітті значно зросте. Розвиток ринку комерційних мембран є доволі актуальним, оскільки мембранні технології у процесах гемодіалізу, нанофільтрації, ультрафільтрації, зворотнього і прямого осмосу, електродіалізу є найбільш прибутковими [3].

Основні зусилля дослідників, які займаються мембранними матеріалами, спрямовані на: (i) розроблення мембран, що поєднують високу продуктивність і високу роздільну здатність у заданих умовах, (ii) поліпшення механічної міцності, хімічної та термічної стійкості мембран, (iii) надання властивостей високої стійкості до забруднення органічними речовинами та біозабруднення. Такі проблеми можна вирішити шляхом створення органічно-неорганічних сепараторів [3–5] або модифікуванням комерційних полімерних мембран неорганічними частинками: гідрофосфатом цирконію [6–11], оксидами цирконію [6, 7, 12, 13], титану [13–16], цинку [13], кремнію [16–18], Fe_3O_4 [19–20]. Інший спосіб – модифікування полімерних та керамічних мембранних матриць сучасними вуглецевими наноматеріалами: одновимірними багатошаровими нанотрубками, двовимірним графеном (окисленим, ОГ або відновленим, ВГ), тривимірними фулеренами (рис. 1), [21].

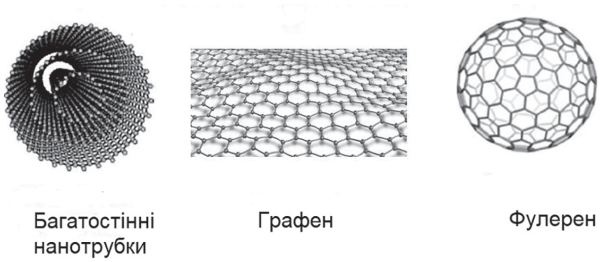


Рис. 1 Вуглецеві наноматеріали для надання функціональних властивостей мембранам

Функціоналізацію мембран можна здійснювати шляхом введення модифікатора у реакційну суміш при формуванні полімеру з подальшим відливом мембрани. Іншим способом є введення модифікатора в попередньо сформовану мембранну матрицю. У цьому випадку використовують додаткову в'яжучу речовину і, отже, можна функціоналізувати лише зовнішню поверхню мембрани. Слід зазначити, що графен можна використовувати як фільтр без полімерної або керамічної підложки.

У цьому огляді розглянуто вплив сучасних вуглецевих наноматеріалів на функціональні властивості композиційних мембран.

Мембрани, модифіковані вуглецевими нанотрубками

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – це одновимірні трубчасті наноутворення вуглецю, циліндричні графітові листи в якому згорнуті у трубчасту структуру. Вони можуть набувати різних форм: від прямолінійних до скручених волокон, бути як одношаровими, так і багатошаровими. Головна особливість цих вуглецевих наноструктур – унікальні функціональні властивості (механічні, електричні та хімічні). ВНТ ак-

тивно досліджують як самостійні сорбенти для очищення водних розчинів від різних домішок [25].

Завдяки таким властивостям ВНТ, як еластичність, низька щільність, однорідність та можливість взаємодії завдяки π-π-зв'язкам, вони є цікавими у ролі поверхневих наповнювачів мембран. На сьогодні для модифікування поверхні мембран використовують переважно багатошарові ВНТ. Слід зазначити, що наночастинки ВНТ значно відрізняються за своїми властивостями (табл. 1).

ВНТ досить успішно використовують у біологічних дослідженнях, а також як матеріали для доставлення ліків з огляду на їхню антибактеріальну здатність [26]. Численні дослідження механізму взаємодії вуглецевих нанотрубок із бактеріальним середовищем показали, що на властивості ВНТ впливають такі фактори, як діаметр трубок та їхня довжина. Крім цього, наявність функціональних груп на поверхні нанотрубок може дуже впливати на ступінь знезараження середовища. Окремі дані доводять: що коротша нанотрубка, то більш токсичний вплив на мікроорганізми вона має [25]. Зокрема, при взаємодії з біологічною мембраною живих клітин важливими є характеристики кінців вуглецевої трубки (закриті/відкриті). Однак вплив середовища, в якому знаходяться ВНТ, також є досить суттєвим. А саме: в рідкому середовищі коротші нанотрубки легко агрегуються і у цьому випадку меншою є ймовірність захоплення великої кількісті бактеріальних мембран, тоді як довші нанотрубки в рідкому середовищі агрегуються менше і, отже, виявляють більшу біологічну токсичність для мікроорганізмів. Вважається, що явище агломерації нанотрубок [27] пов'язане з дією сил Ван-дер-Ваальса.

Вплив нанотрубок невеликого діаметру (близько 1,5 нм) на бактеріальні клітини можна порівняти з дією голки, яка гострим кінцем здатна пошкодити мембрану бактерії. Водночас вважають, що вплив нанотрубок більшого діаметру (близько 20–30 нм), швидше за все, пов'язано зі взаємодією саме стінок трубок на клітини бактерій. Крім цього, ступінь антибактеріального впливу ВНТ на мікроорганізми залежить і від форми бактеріальних клітин (кулясті, паличкоподібні тощо). Водночас механізм токсичної дії ВНТ на мікроорганізми вивчено недостатньо.

Додавання вуглецевих матеріалів до металів або полімерів дає можливість отримання більш функціональних матеріалів, легших та міцніших, із кращими механічними властивостями та провідністю [28]. Разом із фулеренами одностінні та багатошарові ВНТ характеризуються фотоактивністю, їх широко тестують на вивільнення активних форм кисню (АФК) під час УФ-опромінення.

Багатошарові ВНТ використовують також як складову двокомпонентного модифікатора для отримання композиційних мембран, стійких до біозабруднення. Так, модифікатор, до складу якого входили магнітні частинки та багатошарові нанотрубки, вводили до полісульфонових мембран [29]. Це призводило до потрійного збільшення потоку. Таку поведінку пояснюють тим фактом, що нанотрубки діють як вільні канали. Також модифіковані мембрани характеризувалися вираженими властивостями проти біозабруднення, які було розглянуто згідно з теорією Дерягіна – Ландау –

Вервей – Овербіка [30]. У роботі [29] розраховано показники електронно-донорних компонентів (γ-) модифікованих мембран, що складають 9,79 та 33,29. Автори зазначають, що такі модифіковані мембрани мають вищу здатність віддавати електрон і, отже, демонструють підвищену здатність проти засмічення мембрани в процесі фільтрації. Це призводить до збільшення конвективного потоку через модифіковані мембрани для розчинів бичачого сироваткового альбуміну (БСА), альгінату натрію, розчину дріжджів, гумінових кислот. Швидкість відновлення потоку становила 67,89%, 85,53%, 60,28 та 90,12%.

Таблиця 1
Властивості ВНТ (адаптовано з [25])

Структура та властивості	Одношарові ВНТ	Багатошарові ВНТ
Теплопровідність, $Вт·м^{-1}·К^{-1}$	6000	2000
Електропровідність, $См\ см^{-1}$	10^2-10^6	10^3-10^5
Термічна стійкість на повітрі, °C	>600	>600

Багатошарові вуглецеві нанотрубки в складі композиційного модифікатора хітозан/ПЕГ/ВНТ/йод вводили до реакційної суміші синтезу мембрани на стадії інверсії фаз [31]. Спектроскопічні дані показали, що додані полімери разом із нанотрубками посилюють взаємодію йоду (0,10–0,31 мас.%) із вихідною матрицею. Механізм взаємодії компонентів описано з точки зору водневих зв'язків, що призводить до покращення як механічних властивостей (гладкість, шорсткість), так і експлуатаційних характеристик мембран. У модифікованих сепараторах спостерігаємо зміну: контактного кута змочування (від 70,3° до 59,3°); пористості (середнього радіусу пор від 13,3 нм до 23,2 нм); механічної міцності (модуля Юнга від 6138,6 МПа до 7824,9 МПа); покращення продуктивності від 212,8 до 220,4 $дм^3\ м^{-2}\ год^{-1}$.

О-ВНТ використано для функціоналізації ультрафільтраційних полісульфонових мембран із тонким шаром поліаміду [32]. Наявність гідрофільного О-ВНТ у вихідній мембрані пояснюють взаємодією мономеру внаслідок водневого зв'язку. У результаті на поверхні матриці утворюється тонкий шар, який покращує проникність та елімінацію органічної речовини через пористі канали.

Багатошаровими ВНТ із зовнішнім діаметром 30–50 нм і довжиною 5–20 мкм модифікували порожнисті волокнисті мембрани [33], які застосували для видалення органічних речовин зі стічних вод. Встановлено, що використання модифікованих ВНТ-мембран водночас з їхнім попереднім озонуванням покращує якість пермеату та збільшує його потік. У підсумку швидкість забруднення такої мембрани знижується, а очищення поверхні шляхом промивання стає більш ефективним. Крім цього, попереднє озонування призвело до стійкості вуглецевих нанотрубок на поверхні мембрани під час хімічного очищення.

Досліджено використання полісульфонових мембран, модифікованих ПЕГ–ВНТ у мембранному біореакторі [34]. Оптимальний відсоток мембранного наповнювача становив 0,25 мас.%. Модифікована мембрана показала чотирикратне збільшення проникності води та білкового розчину 16,8 + 0,5 та 110,8 + 0,8 л $м^{-2}год^{-1}бар^{-1}$. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок до полімеру зменшує взаємодію білка з поверхнею мембрани, що покращує стійкість до забруднення на 72,9 ± 1%.

В [35] описано застосування амінофункціоналізованих багатошарових ВНТ (до 1 мас%.) для покращення властивостей поліетерсульфонових мембран. Модифікування призводило до збільшення пористості, розміру пор, шорсткості поверхні мембран. Збільшення вмісту модифікатора понад 1% погіршує пористість і шорсткість сформованої мембрани. Мембрани з 0,5–1 мас.% частинок показали кращі фільтруючі властивості: початковий потік збільшився у три рази (32 $дм^3м^{-2}год^{-1}$) порівняно з вихідним (10 $дм^3м^{-2}год^{-1}$). Залежно від кількості введених нанотрубок у полімері (від 0,05 до 2%) затримання БСА збільшувалося від 81 до 88% та стримувало процеси засмічення.

Полісульфонові мембрани, функціоналізовані карбоксильними групами та багатошаровими ВНТ (дисперсія в хітозані), досліджено в [36]. Біополімер хітозан відомий своїми сорбційними властивостями до іонів важких металів. Отриманий композит був частиною селективного шару полісульфонової мембрани. Метою дослідників було покращити розділові властивості щодо іонів важких металів. У результаті встановлено, що мембрани ефективно затримували Cu (II), Ni (II), Pb (II), Cd (II) і Co (II) з водних розчинів при pH 3 і 10. При pH 6–8 мембрани показали підвищені показники розділення Cu (II) та Pb (II), а при pH 3 вилучення іонів металів зростало з 71% до 92,2%, при pH 10 – з 93,4% до 99,9%.

У роботі [37] автори функціоналізували ВНТ окисленням, ацилюванням, азидуванням та надалі вводили модифікатори у полісульфонову мембрану. Показано, що зі зростанням кількості вуглецевих трубок у мембрані гладкість поверхні збільшується. За даними термічного аналізу було встановлено, що введення ВНТ у кількості 0,1–0,5 мас % у полімері підвищує його термостійкість. Модифікатор ВНТ з азидною групою (1%) змінює контактний кут змочування з 77,7° до 26,3°. Видалення іонів металів модифікованою полісульфоновою мембраною з окисленими ВНТ при 0,49 МПа збільшило селективність: для Cr (IV) з 10,2 до 86,2%, для Cu (II) з 10,1 до 79,3%, для Pb (II) з 10,5 до 41,3%, для Cd (II) від 9,9 до 71,6%, для As (III) 10,9 до 83,6%. Введений у полімер вуглецевий модифікатор зменшує розмір пор до 20–30 нм.

У результаті прищеплення багатошарових ВНТ до поверхні поліамідної мембрани [38] контактний кут змочування змінювався з 45° до 75° залежно від вмісту модифікатора (від 0 до 10 мг $г^{-1}$). На підставі діаграм напружень і деформацій було встановлено, що міцність модифікованої мембрани збільшується у 3 рази за вмісту компонента 15 мг $г^{-1}$ (від вихідних 10 мПа збільшено до 35 мПа). Видалення гумінових кислот із розчинів композитними мембранами збільшується з 54 (вихідна мембрана) до 90% (110 мг $г^{-1}$ модифікатора).

Двошарову мембрану, отриману методом міжфазної полімеризації компонентів

полідопамін/ВНТ тримезол хлоридом у полісульфоновій матриці, тестовано в процесах прямого осмосу [39]. Функціоналізовані мембрани мають вищі значення потоку води без зменшення кількості розчинених речовин. Зразок зі вмістом ВНТ (0,05%) в обох шарах мембрани охарактеризовано як дуже стійкий до забруднення.

За допомогою вакуумної фільтрації суспензії (0,15 г/л) багатошарові ВНТ вводили до поверхні мембрани на основі полівінілфториду [40]. У результаті модифікування контактний кут змочування зменшився з 91,2° до 64,6°. Модифікована мембрана більш ефективно розділяла розчини $CaHCO_3$ (зменшення потоку з 98% до 95%), за той самий період для вихідної мембрани параметри потоку змінюються з 96 до 90%; для розчину БСА: модифікована мембрана – 97–67%, вихідна – 95–57%.

Мембрани, що містять фулерени

Фулерен – це алотропна форма вуглецю, молекула якої є тривимірним порожнім сферичним каркасом (рис. 2). Формула фулеренів – Cn, де n = 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 74, 76, 84, 164, 192, 216 тощо [41]. Найбільш стабільною є форма C_{60}, яка складається з 12 п'ятикутних та 20 шестикутних граней [42]. Цю форму було вперше отримано термічним випаровуванням графіту в електричній дузі.

Наноматеріали на основі C_{60} є перспективними для сонячних елементів та напівпровідників, їх застосовують для виробництва косметики та ліків.

Застосування фулеренів у поєднанні з УФ-опроміненням розглядають як удосконалений процес дезінфекції та для інактивації вірусів [43]. Фулерени розглядають також як модифікатори поверхні мембран для запобігання біофаулінгу, особливо для придушення утворення біоплівки. Фулерени характеризуються значною спорідненістю до електронів та реакційною здатністю, вони утворюють активні форми кисню: синглетний кисень та супероксиди. Таким чином мембрани, що містять фулерени, здатні інактивувати мікроорганізми та окислювати органічні речовини. Коли фулерени включаються до полімерної матриці, вони зберігають свої унікальні властивості [44]. Однак функціональні властивості полімеру при цьому змінюються.

Обмежена розчинність фулеренів у воді перешкоджає їхньому застосуванню для прямого модифікування мембран [45]. Проблему можна вирішити їхньою хімічною функціоналізацією, наприклад, прикріпленням полярних груп до молекул C_{60}. Різні похідні фулеренів, що містять гідрофільні або гідрофобні групи, розглянуто в [46]. У центрі уваги такі матеріали, як водорозчинні вуглецеві нанокластери, що містять гідроксильні та карбоксильні групи, та гідрофобні фулерени, такі як метало- та метанофулерени. Наприклад, фулеренол є складним аніон-радикалом фулерену, хімічна формула якого $C_{60}(OH)x(O)y$ (x+y=24-26) (рис. 2). Це середня формула, яка відповідає суміші фулеренів, що містить різну кількість гідроксильних груп. Їхній вміст визначає розчинність фулеренолів у воді, на відміну від фулеренів, які повністю не розчиняються у воді.

І фулерени, і фулереноли з низьким рівнем гідроксилювання застосовують для модифікування мембран для (i) низькотемпературних паливних елементів, (ii) процесів первапорації, (iii) процесів фільтрування.

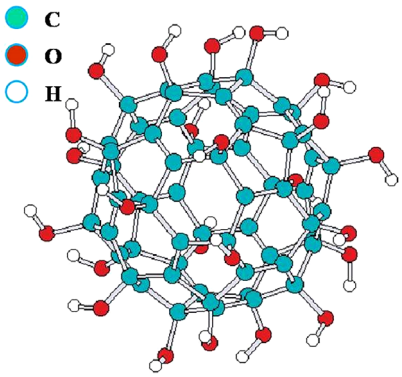


Рис. 2. Фулеренол (адаптовано з [47])

Одним із перспективних напрямків застосування фулерен-модифікованих мембран є використання в прямому метанольному паливному елементі (ПМПЕ). ПМПЕ – це різновид паливного елемента з протонообмінною мембраною, в якому паливо (метанол) попередньо не розкладається з виділенням водню, а безпосередньо його використовують у паливному елементі. Каталітичне окислення метанолу відбувається на аноді:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^- \quad (1)$$

Протони проходять через протон-провідну мембрану в напрямку катода, де взаємодіють з киснем:

$$1.5O_2 + 6H^+ + 6e- \rightarrow 3H_2O\,. \quad (2)$$

Електрони проходять через зовнішній контур від анода до катода. Сумарне рівняння має вигляд:

$$CH_3OH + 1.5\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O. \quad (3)$$

Робочий діапазон ПМПЕ – 50–120 °C. Завдяки своїм перевагам подібний тип паливного елемента є кращим кандидатом для застосування як у мобільних телефонах та товарах широкого вжитку, так і в двигунах автомобілів. Протонпровідна мембрана є ключовим елементом цих пристроїв і визначає ефективність їхньої роботи. (рис. 4а). Традиційно використовують перфторовані полімерні мембрани типу Nafion. Зазначені мембрани складаються з розгалужених гідрофобних фторвуглецевих ланцюжків, що закінчуються гідрофільними сульфогрупами $–SO_3H$. Ці групи розгортаються одна до одної, утворюючи водовмісні кластери та канали, в яких здійснюється транспорт протонів (рис. 3).

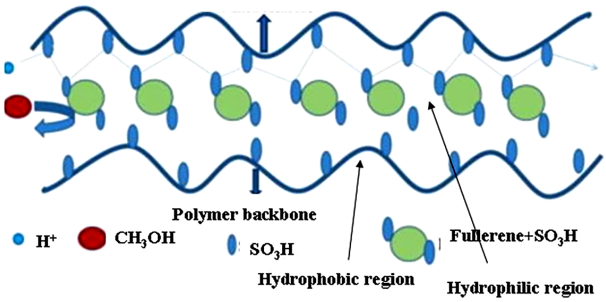


Рис. 3. Схема транспортних каналів та переносу іонів протонів у мембрані Nafion (адаптовано з [49]).

Механізм провідності через кластери та канали описано у численних оглядах, наприклад [48]. Отже, протонна провідність дуже залежить від вмісту води в іонних каналах, а температурний інтервал ефективності обмежений 90 ^{0}C. За більш високої температури мембрана зневоднюється – в результаті провідність протонів швидко зменшується.

Із метою розширення температурного діапазону, забезпечення затримки води та зменшення пропускання метанолу розробляють нові протонпровідні матеріали. Для цього використовують як додавання фулеренів до розчину відливки полімеру перед

утворенням мембрани, так і/або модифікування комерційних полімерних матриць.

Покращені протонопровідні мембрани отримували додаванням фулерену до сульфонованого пінополістиролу [50]. Включення фулерену в структуру мембрани значно поліпшило окислювальну стійкість і зменшило проникність метанолу, при цьому механічна міцність мембрани не зменшилася. Паливний елемент з мембраною, що містить 1,4-масових % фулерену, мав високу питому потужність P = 47 мВт см$^{-2}$ при щільності струму i = 200 мА см$^{-2}$ (але це значення становить 60% від ПМПЕ з мембраною Nafion). З ТЕМ досліджень зроблене припущення, що висока дисперсія фулерену в полімері та менша кількість мікропор забезпечують його ефективність у паливному елементі. Іншим припущенням є скринінг мембранних мікропор наночастинками фулерену. Як показано, наночастинки фулерену пригнічують метанольний кросовер: він нижчий на 50% порівняно з вихідною мембраною.

Фулерен C_{60} функціоналізований сульфоновою кислотою 4-бензолу діазонію вводили в мембрану Nafion за допомогою техніки лиття [49]. Встановлено, що фулерен знаходиться у кластерах полімеру. Паливний елемент, що містить таку мембрану, тестували при різних концентраціях метанолу. Модифікатор робить поверхню вихідної матриці більш рельєфною. Іншим ефектом додавання C_{60} є збільшення протонної провідності мембрани. Паливний елемент з такою мембраною демонструє кращу електрохімічну селективність і питому потужність ПМПЕ (P = 146 мВт см$^{-2}$) порівняно з вихідною мембраною. Для мембрани, що містить 1 мас.% функціоналізованого фулерену, було виявлено нижчий кросовер метанолу, а також меншу поляризацію, ніж для Nafion-117. Оптимальні умови роботи реалізуються, коли концентрація метанолу становить 2 М.

Такі похідні фулерену, як три-ціаногідрофулерен, HC_{60} $(CN)_3$ та полі {4- [2- [2-(2-метоксиетокси) етокси] етокси] бензил} фулерен, C_{60}(TEO)n, додавали до розчину лиття мембран Nafion [51]. Виявлено, що C_{60}(TEO)n дуже ефективний для покращення дисперсії HC_{60} $(CN)_3$ у матриці Nafion. Композиційні фулеренові мембрани проявляють підвищену протонну провідність за умов низької відносної вологості порівняно з вихідним полімером.

Модифікування мембрани Nafion 117 фулереном та фулеренолом $C_{60}(OH)_{12}$ призводить до збільшення протонної провідності та затримання полімером води порівняно з вихідною мембраною [52]. Вдосконалення цих функціональних властивостей спостерігали за 20–80° C, особливо за низької відносної вологості (<50%).

Синтезовано композитну мембрану на основі сульфанованого полівінілового спирту, що містить фосфорильований фулерен [53]. Протонна провідність, поглинання води та іонообмінна здатність композиційної мембрани складали 11,7×10^{-2} См см$^{-1}$, 120% та 1,67 мг-екв г$^{-1}$ відповідно. Встановлено, що напруга розімкнутого ланцюга досягає 801 мВ, питома потужність – 499,1 мВт м$^{-2}$. Модифіковану мембрану було протестовано в мікробіологічному паливному елементі для видалення іонів Cu^{2+} водночас із генерацією енергії. Максимальний ступінь видалення становив 73,2%.

Іншою важливою областю застосування фулеренів як модифікаторів є створення

мембран для розділення та первапорації газів. Полістирол є одним із перших матеріалів, який було модифіковано цим вуглецевим наноматеріалом [54]. Досліджено проникність первинного полімеру та композиту, що містить 1 мас.% фулерену, щодо O_2, N_2, CO_2, C_2H_6 та C_2H_4. Порівняно з немодифікованою мембраною коефіцієнт проникності композиту зростав на (%): 47 (N_2), 75 (C_2H_6), 41 (C_2H_4). Однак селективність для таких пар газів, як O_2 / N_2, C_2H_6/C_2H_4, була порівняно однаковою для двох типів мембран. Таке збільшення проникності пояснюють зростанням вільного об'єму завдяки введенню $C_{60.}$ Більш того, вища кількість модифікатора призводить до підвищення розміру полімерних дефектів, а також їхньої кількості. При цьому утворюються великі агломерати фулеренів, які слабко закріплюються в полімерній матриці [55]. Із цієї причини мембрани, що містять велику кількість фулерену або його похідних, виявляють погані транспортні властивості під час процесу первапорації.

У випадку додавання 1 мас.% C_{60} утворюються лише невеликі кластери фулерену в полімері [56]. Дослідження діелектричних властивостей показали збільшення часу релаксації α-переходу в полісульфоні при нагріванні в безповітряному середовищі до вищої температури, ніж температура склування полімеру. Цей ефект зумовлено сильною взаємодією ланцюгів полістиролу через молекули фулерену.

Вимірювання контактного кута змочування свідчать про посилення гідрофільності полі(фенілен-ізо-фталамідних) мембран (ПА) що містять гідрофобний фулерен (табл. 2) [57]. Кут змочування, який вимірювали для води та метанолу, зменшується зі збільшенням кількості фулерену. Мембрани використовували для розділення суміші метанол/циклогексан. Було встановлено, що всі мембрани були по суті проникними щодо метанолу. Порівняно з вихідною мембраною селективність та проникність зростають для мембран, що містять 2 і 5 мас.% C_{60}, тоді як ці транспортні параметри не пропорційні для мембран, що містять 10% фулерену. Таке аномальне відхилення пов'язано з неоднорідністю мембрани, що містить 10 мас.% C_{60}, де частина фулерену не зв'язана з полімерними ланцюгами (рис. 4).

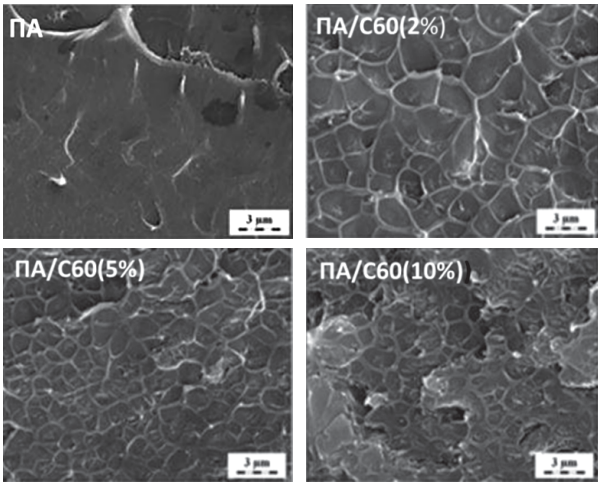


Рис. 4. СЕМ-зображення ПА мембран із різним вмістом модифікатора C60 Адаптовано з [57].

Композиційні первапораційні мембрани отримано шляхом модифікування поліфеніленоксиду та поліфеніленового ізофтамітаміду фулереном C_{60} [58]. Їхні транспортні властивості перевіряли із застосуванням сумішей етанол/оцтова кислота/вода/етилацетат та метанол/циклогексан. Як показано, модифікатор сприяє посиленню транспортних властивостей мембран.

Таблиця 2

Властивості полі(фенілен-ізо-фталамідної) мембрани, що містить C_{60} (адаптовано з [57])

C_{60} вміст, мас. %	Контактний кут змочування			Коефіцієнт дифузії CH_3OH, $м^2с^{-1}$
	вода	циклогексан	метанол	
–	79.7	25.5	18.8	2.2×10^{-14}
2	78.9	26.3	17.7	3.3×10^{-14}
5	77.5	27.7	16.9	7.2×10^{-14}
10	76.8	29.1	16.5	1.1×10^{-13}

Асиметричні композиційні мембрани, що містять фулерен, особливо на основі поліфеніленоксиду, також можна застосовувати для баромембранного розділення [59]. Мембрани тестували за допомогою фільтрації білків-калібрантів із різними молекулярними масами.

Однією з перспективних сфер застосування композиційних мембран є вилучення естрогену з води (для цього, як правило, використовують гідрофобні полімерні мембрани [60]). Естроген порушує роботу ендокринної системи і зазвичай присутній в поверхневих водах (концентрація знаходиться в межах 1–30 ppt) [61]. Що стосується гідрофобних мембран, то затримання естрогену зумовлено головним чином адсорбцією на поверхні полімеру [60]. За одночасного застосування мікро- /ультрафільтрації та адсорбції на активованому вугіллі затримуюча здатність до естрогену значно посилюється [62]. Фулерени є більш ефективними адсорбентами гідрофільних та гідрофобних органічних сполук, ніж активоване вугілля або сажа [63]. Саме тому їх можна застосовувати в комбінованих технологіях вилучення естрогену в ролі як адсорбентів, так і модифікаторів сепараторів баромембранного розділення [64, 65].

Для вилучення естрогену також використовували асиметричні полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксидні) мембрани функціоналізовані C_{60} (2 або 10% мас.), яку додавали в розчин лиття [65]. Поперечний переріз мембрани показано на рис. 5. У випадку з вихідною мембраною структура макропористої опори має форму губки. Зшивання полімерних ланцюгів із фулереном призводить до утворення досить прямих перфоруючих пор, що полегшує потік рідини під час баромембранного розділення. Збільшення вмісту C_{60} до 2 та 10% призводить до зростання потоку пермеату відповідно у 2 та 8 разів.

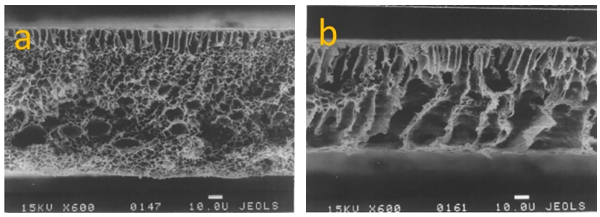
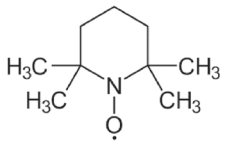


Рис. 5 Поперечні перерізи полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксиду) мембран: первинний полімер (a), що містить 10 масових % фулерену C60 (b). Адаптовано з [65].

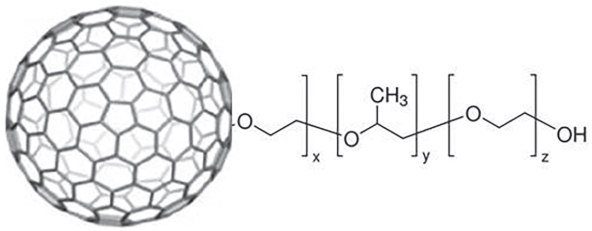
Найвищу селективність щодо естрогену (98,8%) виявлено для мембрани, що містить 2% фулерену. Подальше збільшення вмісту

C_{60} спричиняє погіршення селективності (96,8), що стає гіршим порівняно з вихідною мембраною (97,2). Слід зазначити, що в останньому випадку затримання залежить від об'єму пермеату: він становить 95–99%, коли об'єм пермеату варіюється від 100 до 600 см^3. Затримуюча здатність реалізується головним чином за рахунок адсорбції естрогену на мембранах, подібно до поведінки інших органічних сполук відносно полімеру, що не містить фулерену [60]. Мембрана, що містить 2% C_{60}, має найвищу швидкість адсорбції естрогену [64].

Адсорбційну здатність по відношенню до нітроксильного радикала ТЕМПО (рис. 6 а) було виявлено для фулеренвмісної трекової мембрани. Структура цього хімічно стабільного радикала включає шість членів кільця, аналогічно фулерену [66]. Загалом адсорбційні властивості фулеренів узагальнено в [67].



a



b

Рис. 6. ТЕМПО нітроксильний радикал (а) та фулерен, модифіковані Pluronic F-127 (b)

Отримано серію ультрафільтраційних мембран на основі полівініліденфториду/полівінілбутиралу, що містить 0,025–0,1 мас.% фулерену [68]. Попередньо фулерен модифікували за допомогою Pluronic F-127 (рис. 6b). Встановлено, що оптимальне співвідношення масового відсотка фулерену та Pluronic F-127 досягає 0,1:1. Мембрана, що містить модифікатор цієї композиції, забезпечує селективне затримання бромелаїну (33 кДа), ОВА (45 кДа) та БСА (68 кДа) до 98,6%.

Мембрани, модифіковані графеном

Графен – це двовимірний алотропний вид вуглецю, що складається з одного шару атомів, розташованих у стільниковій решітці. Цей вуглецевий матеріал було виділено та охарактеризовано у 2004 р. [69]. Товщина одного графенового листа становить один атом (0,54 нм). Для модифікування мембран використовують окислений графен (ОГ), який отримують хімічним методом із графіту [70]. Ця техніка дозволяє отримувати графеноподібні матеріали, які включають кілька шарів. Інший підхід – це розкриття вуглецевих нанотрубок [71]: додавання вуглецю цього типу використовували лише для модифікування неорганічних сорбентів [72]. Окислений графен можна далі перетворити у відновлений графен (ВГ). Щоб вплинути на функціональні властивості мембран, ОГ та ВГ додають на стадії їхнього формування [73]. На відміну від ВГ, ОГ містить гідрофільні фрагменти: карбоксильні, фенольні та епоксидні групи. Відновлений графен не містить кисневмісних груп. Карбоксильні групи та частина фенольних груп розташован по периметру пластівців ОГ, епоксидні групи та інша частина фенольних груп розміщені на їхній базальній площині.

ОГ характеризується такими властивостями, як висока механічна міцність, здатність утворювати стійкі колоїдні розчини

та можливість структурної трансформації. Він адсорбує неорганічні частинки з розчину. Це забезпечує утворення композитів, що містять ОГ, які можна нанести із золю нерозчинних наночастинок нерозчинних гідроксокомплексів багатовалентних металів [72, 74–77]. Іншою важливою властивістю графену є висока питома поверхня: теоретичне значення становить 2600 $м^2$ $г^{-1}$ [78]. Як правило, значно менші величини отримують методом адсорбції – десорбції азоту. Метод стандартної контактної порометрії (СКП) дає значення, близьке до теоретичного [79]. Це спричинено розклинюючим тиском октану (ідеально змочуваної рідини). Октан змочує графен, повністю проникаючи між листами. Оскільки октан повністю змочує внутрішню поверхню будь-якої твердої речовини, то пори, визначені за допомогою цієї рідини, вважають загальною пористістю [79–84]. Гідрофільні пори оцінюють за допомогою вимірювань із водою. Гідрофобна пористість – це різниця між значеннями, отриманими з використанням октану та води.

На рис. 7а показано інтегральний розподіл пор за розміром, отриманий для ОГ та ВГ [83]. У випадку Вг виявлено вищу пористість «октану» порівняно з пористістю «води». Це означає наявність як гідрофільних, так і гідрофобних пор у відновленому графені. На відміну від цього вуглецевого матеріалу, ОГ виявляє вищу пористість за водою, ніж визначену в октані. Таким чином, гідрофобні пори розпізнати неможливо. Це явище демонструє надгідрофільність пор ОГ. Подібні результати було отримано в [75, 84]. Поведінка ОГ подібна до поведінки іонообмінних смол [85] або газодифузійного шару електродів у паливних елементах із протонообмінною мембраною [86]. Композити ГДЦ–ОГ також демонструють подібні властивості: мікропори є супергідрофільними (перетин цілих кривих із віссю ординат) (рис. 7 б) [75]. Далі різниця постійна (відсутність надгідрофільності) аж до *log r* = 0,5 (нм), тобто при радіусі пор 3 нм. Ця властивість, яку визнають за збільшенням різниці між двома кривими, реалізується знову при *log r* = 0,5-0,6 (нм), 1,2–1,6 (нм), 2,5–3,5 (нм). Гідрофобність можна виразити між цими інтервалами.

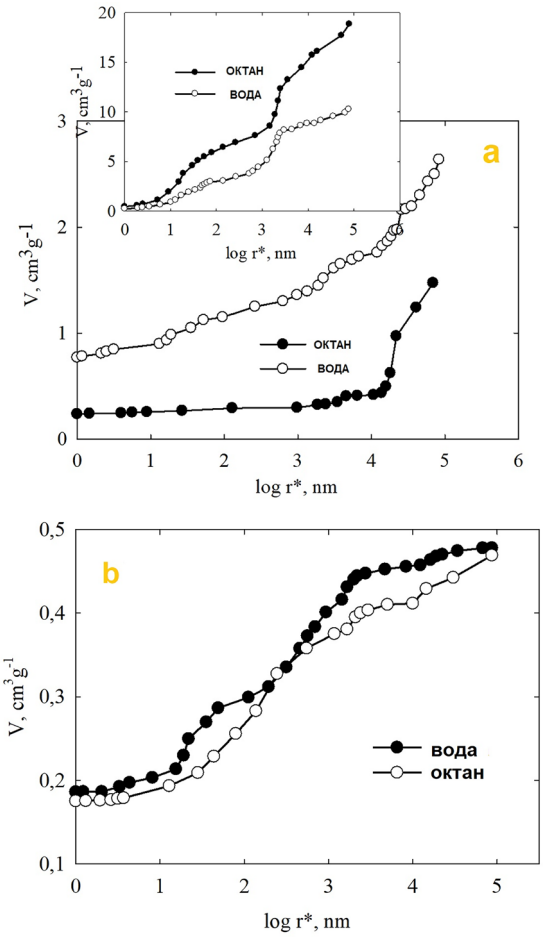


Рис. 7. Дані СКП для ОГ (а), ВГ (вставка рис. та композиту ГДЦ–ОГ (б). Адаптовано з [83] (а) та [75] (b).

Надгідрофільність ОГ зумовлена мікропорами, які утворені порожнинами між листами. Також ця унікальна властивість зумовлена і порами між агрегатами ОГ, які інкорпоровані до композиту, та між агрегатами ГДЦ, які вкриті лусочками ОГ. Гідрофільність – гідрофобність композитів ГДЦ–ОГ дають можливість використовувати їх як адсорбенти для видалення з води як неорганічних, так і органічних забрудників: U(VI) [72], Pb^{2+}, $HCrO_4^-$, фенолу, лактози [75], пестицидів [76], аніонів миш'яку та арсенатів [77]. Ці адсорбційні властивості було використано при інтегруванні композиту в процес електродіалізного знесолення молочної сироватки [87]. Інформацію про композити, що містять ОГ, узагальнено в [88].

Композит ГДЦ–ОГ було використано для модифікування полімерних мембран, які містять тонкий активний шар поліакрилонітрилу [74] (рис. 8a). Вихідні полімерні мембрани характеризувалися різним коефіцієнтом відсікання полівінілпіролідону (ПВП cut-off), молекулярна маса якого становить 40 кДа, що вказує на різний розмір пор (табл. 3). В активному шарі вихідної мембрани є відносно широкі щілини: їхня довжина – до 250 нм. Однак ширина пор становить 15–30 нм. Білі сфери – це полімерні вузли, які утворюються на поверхні під час лиття мембран. Така морфологія забезпечує роздільчі властивості полімерної мембрани.

Щодо модифікованих мембран, то їхні пори блокуються трояндоподібними утвореннями (рис. 8 b). Крім цього, частинки композиційного модифікатора також знаходяться і всередині пор.

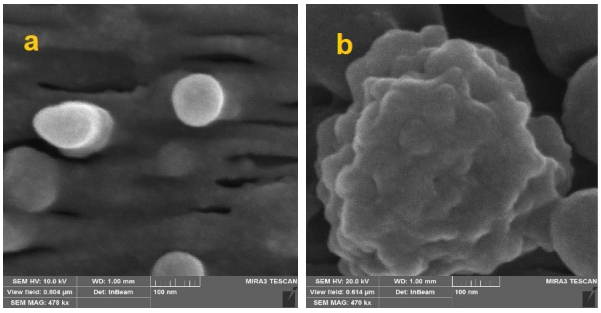


Рис. 8. Активний шар полімерних (a) та композиційних (b) матеріалів для баромембранного розділення. Композит, що містить ГДЦ–ОГ, було введено в активний шар поліакрилонітрилу.

Модифіковані мембрани демонструють нижчий потік води, ніж вихідні матеріали (див. табл. 3). Однак з'являється селективність щодо іонів жорсткості, особливо ця властивість посилюється при заміні однокомпонентного модифікатора ГДЦ на композит, що містить ОГ. Мембрана, створена на основі мембрани з найменшим розміром пор активного шару, демонструє стійкість проти забруднення при фільтруванні розчинів овальбуміну (ОВА) або БСА. У випадку фільтрування з використанням вихідної мембрани спостерігали накопичення органічних речовин всередині пор, а у випадку використання мембрани з однокомпонентним модифікатором ГДЦ – органічні забрудники відкладалися лише на її зовнішній поверхні. На відміну від відкладень всередині пор, осад із зовнішньої поверхні можна легко видалити механічно: гідродинамічними пульсаціями або зворотним потоком пермеату. А у випадку коли мембрана містить забруднювач у порах, для регенерації необхідно використовувати агресивні реагенти. Мембрана з меншими порами активного шару, яка містить композит ГДЦ–ОГ, також стійка

проти забруднення ОВА та БСА. Однак мембрана з більшими порами активного шару накопичує ОВА за рахунок гідрофобних областей композиту. Частинки БСА не накопичуються всередині пор, оскільки вони недоступні для більших частинок цього білка. Для мембран, що містять ГДЦ–ОГ, було виявлено більш високі значення потоку пермеату порівняно з мембранами, модифікованими лише ГДЦ.

Таблиця 3

Фільтрація води та механізм забруднення білками-калібраторами (адаптовано з [74])

Модифікатор	Потік ПВП через вихідну мембрану, J, $м^3\ м^{-2}с^{-1}$	Фільтрування		Фільтрація білків-калібрантів: механізм фоулінгу	
		J, $м^3\ м^{-2}с^{-1}$	φ (Ca^{2+}, Mg^{2+}), %	ОВА, 40 кДа	БСА, 69 кДа
–	5.5×10^{-6}	1.3×10^{-6}	0	Проміжний	Проміжний
ГДЦ		5.9×10^{-7}	8	Осад на поверхні	Осад на поверхні
ГДЦ–ГО		3.3×10^{-7}	14	Осад на поверхні	Осад на поверхні
–	3.3×10^{-5}	3.5×10^{-6}	0	Проміжний	Проміжний
ГДЦ		5.5×10^{-7}	5	Осад на поверхні	Осад на поверхні
ГДЦ–ГО		9.6×10^{-7}	10	Проміжний	Осад на поверхні

Проміжний механізм включає звуження пор разом з утворенням осаду на поверхні

Інший підхід отримання композиційних мембран – це нанесення графену на зовнішню поверхню полімерної основи. Отримана таким чином мембрана демонструє надшвидку нанофільтрацію [73]. Гідрофільні нанострічки ОГ (кут змочування водою 41,4°) та гідрофобні ВГ (86,7°) водночас наносили на комерційну нейлонову підложку з розміром пор 0,22 мкм (рис. 9). Осадження проводили вакуумною фільтрацією з подальшим сушінням за 60 °С. Кут змочування зменшувався зі зростанням вмісту нанострічок у суміші вуглецевих наноматеріалів і досягав 54,9° при 70% вмісті нанострічок відносно загального об'єму змішаного модифікатора. Отриманий матеріал був стійкий у деіонізованій воді, а також у кислих та лужних розчинах.

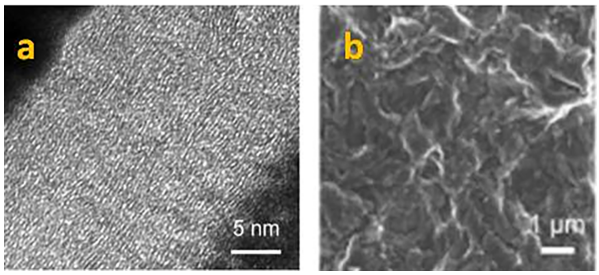


Рис. 9 Шар фільтруючої мембрани, що містить нанострічки ОГ та ВГ: ТЕМ-зображення (a) та СЕМ(b)-зображення з високою роздільною здатністю (адаптоване за [73])

Мембрани випробовували в процесах фільтрації розчинів, що містять 10 мг $дм^{-3}$ органічних барвників різних розмірів та електричних зарядів: метиловий червоний (гідратований радіус 4,87 Å, нейтральний), метиловий оранжевий (4,96 Å, негативний), метилен блакитний (5,04 Å, позитивний) та бенгальський рожевий (5,88 Å, негативний). Розчини барвників фільтрували при 5 бар. Як було встановлено, швидкість фільтрації залежить від типу барвника, з одного боку, і від складу фільтруючого шару, з іншого. Порівняно з мембраною, що містить лише ВГ, потік пермеату збільшується в 12–32 рази для мембрани, що містить 70% наностріч ок ОГ (664 $дм^3 м^{-2} год^{-1} бар^{-1}$). Слід зазначити, що наявність будь-якого барвника покращує перенос води. Найкраще затримання (> 99) було виявлено для метилово-червоного (50–70 об.% наностріч ок) і бенгальського рожевого (як для ВГ, так і для всіх сумішей). Регенерацію мембран проводили промиванням деіонізованою водою. Мембрана з однаковим вмістом ВГ та наностріч ок була стабільною упродовж п'яти тестів із регенерацією, демонструючи рівень затримання > 97% бенгальського рожевого та метиленового синього барвників. Така поведінка вочевидь зумовлена сильною взаємодією $\pi - \pi$ та силами ван-дер-Ваальса між листами ВГ.

Рідини різної в'язкості фільтрували через шар ГО, який наносили на макропористий нейлоновий носій [89]. Загалом потік пермеату корелював із в'язкістю рідини. Однак потік ацетону в 2 рази вищий, ніж потік води, хоча коефіцієнт в'язкості для цих рідин становить 3.

Композитну мембрану, що містить TiO_2 та ОГ, було синтезовано згідно нового підходу до виготовлення неперервних наноканалів у мембрані з двовимірною ламінарною структурою [90]. У такій мембрані інтеркальовані частинки TiO_2 було синтезовано in situ в нанолистах МХену. Водопроникність отриманої мембрани становила близько 90 $дм^3 м^{-2} год^{-1} бар^{-1}$, що у 7,3 рази вище, ніж потік пермеату у вихідній ОГ мембрані. Також потік у 2,4 рази вищий порівняно з мембраною ОГ/TiO_2, виготовленою традиційними методами. Рівень затримання різних органічних барвників перевищував 97%. Мембрану також випробовували в процесах фільтрації неорганічних солей. Цікаво, що мембрана більше затримувала Na_2SO_4 (60%), ніж сульфат двовалентного металу ($MgSO_4$, 35%). Вилучення органічних та неорганічних іонів частково спричинене адсорбцією [91–93]. Вплив електричного поля на розділення іонів розглянуто в [94].

У роботі [95] було отримано мембрани, що включали полівініліденфторидний носій, ОГ та Ag, із подальшим просоченням іонними рідинами. Ці матеріали використовували для розділення C_2H_4/C_2H_6. Поєднання нанопор, які пронизують етилен, і площинних наноканалів забезпечує високу проникність етилену та надвисоку селективність.

Неорганічні мембрани, що містять вуглецеві наночастинки

Вуглецеві наноматеріали, такі як аерогелі [96], графенові губки [97] або багатошарові ВНТ [98], можна отримати з природних полісахаридів: бактеріальної [96], рослинної [98] целюлози або хітозану [97]. Дуже цікавим напрямком є утворення вуглецю в порах неорганічних мембран. Як правило, керамічні мембрани модифікують оксидами

або фосфатами багатовалентних металів. Їхні наночастинки можна інтегрувати до пор кераміки [99–102] аналогічно полімерним мембранам [6–8, 11, 103105]. Оскільки вуглець є і гідрофільним і гідрофобним, передбачається, що мембрани, модифіковані вуглецевими наноматеріалами, затримують органічні речовини, наприклад, завдяки адсорбції.

Перш за все цей підхід було розроблено для матриці з колоїдного кремнезему [106, 107]. Вуглецевий компонент всередині діоксиду кремнію отримували із суміші карбоксиметилцелюлози та поліізоціанату за присутності $NiCl_2$. Взаємодія -NCO-груп поліізоціанату з OH-групами целюлози призводить до утворення сополімеру всередині пор кремнезему. Модифікований діоксид кремнію випалювали, а продукти піролізу відновлюють нікель. Металеві частинки забезпечували утворення наноструктурованого вуглецю з сополімеру. Продуктом його карбонізації є вуглецеві нановолокна та дендрити, які утворюють структуру губки (рис. 11а).

Надалі цей підхід було адаптовано до керамічних мембран, які отримували з глинистих мінералів [108, 109]. Як природне джерело вуглецю використовували карбоксиметилцелюлозу [108] або молоко [109]. Мембрани містили композит кремнезему з пірокарбоном [108] або лише пірокарбон [109]. Частинки вуглецю видно на поверхні кераміки (рис. 10 а та 10 с). Вуглецеву фазу неможливо розпізнати за рентгенограмами, оскільки її рефлекси маскуються керамікою, графітова фаза підтверджується опосередковано, оскільки інтенсивність рефлексів при $2\theta = 26{,}6^{o}$ і $44{,}0^{o}$ збільшується.

Мембрани тестували у процесах видалення з води іонів та барвників [108–111]. Синергетичне поєднання ефекту виключення розміру та заряду через неорганічні та вуглецеві компоненти забезпечує затримання як органічних, так і неорганічних речовин. Вилучення, як правило, зменшується з часом, вочевидь, за рахунок усадження дифузійної частини подвійного електричного шару, спричиненої адсорбцією органічних та неорганічних речовин.

Іншим підходом отримання графенвмісних неорганічних мембран є фільтрування змішаної дисперсії, що містить ОГ та глинистий мінерал (наприклад, атапульгіт (АТФ) [112]). Нанострижні АТФ було вбудовано між ламінарними шарами ОГ, впливаючи на міжшарову відстань та підвищуючи кількість каналів для посиленого переносу води. Як було встановлено, Si-OH-групи атапульгіту взаємодіють із кисневмісними групами ОГ, у результаті чого утворюються композити ОГ/АТР. Поверхнева щільність заряду композиту є більш негативною порівняно з ОГ. Контактний кут змочування залежав від складу шару: для ОГ – 67° та 37° для композиту, коли співвідношення ОГ і АТР становило 1:3. Порівняно з мембраною, модифікованою лише ОГ, композит забезпечує збільшення потоку води в кілька разів. При досягненні оптимального складу фільтруючого шару виявлено дуже високе затримання (99%) іонів Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} та Cd^{2+}. Фільтрацію розчину, що містить Cu^{2+}, проводили протягом 6 год. Із часом вилучення зменшувалося, що свідчить про домінуючий ефект розміру. В дрібних порах дифузійні частини подвійних електричних шарів в основному перекриваються, що сприяє затриманню іонних речовин.

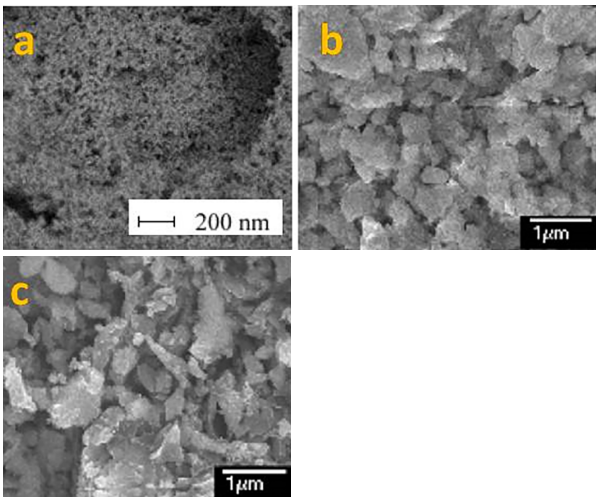


Рис. 10 ТЕМ (a)- та СЕМ(b, c)-зображення композитів, отриманих карбонізацією: сополімеру ацетату целюлози з поліізоцинатом у матриці SiO_2 (a, адаптована за [107]), поліізоцинату та молока (b, c, адаптовано з [108]) у кераміці.

ВИСНОВКИ. У огляді розглянуто композитні мембрани, що містять сучасні одно-, дво- та тривимірні вуглецеві наноматеріали, такі як нанотрубки, окислені та відновлені графени, фулерени та їхні похідні, графітові наночастинки. Модифікатори вводили в пори керамічних або полімерних матриць (баромембранних або для протонпровідних мембран) або формували безпосередньо в керамічній матриці карбонізацією природних та синтетичних полімерів (ультрафільтраційні мембрани). Інші підходи – це фільтрація суспензії через макропористу основу: на її зовнішню поверхню наносять тонкий шар (зазвичай для цього використовують графени). Врешті-решт, додавання вуглецевих частинок вводять у розчин полімеру перед відливанням мембранної плівки. Цим способом отримують матеріали для первапорації, газорозділення, баромембранних процесів та для низькотемпературних паливних елементів.

Проникність непористих полімерів залежить від щільності упакування, рухливості полімерного ланцюга та вільного об'єму. Механічно міцні властивості сфер фулеренів забезпечують високий вільний об'єм полімеру, а ущільнення його ланцюгів покращує проникність. Ідеально гладенька поверхня нанотрубок забезпечує швидкий транспорт розчинника. Окислений графен відповідає за швидкий транспорт іонів через протонопровідні мембрани або затримання іонів під час баромембранного розділення. В останньому випадку цей модифікатор підвищує роздільчу здатність мембран та їхню стійкість до отруєння завдяки додатковій гідрофілізації.

Залучення похідних вуглецевих наноматеріалів, які містять різні функціональні групи, до мембранних процесів є перспективними напрямом досліджень. Іншим напрямком може бути пошук оптимального поєднання полімерного носія та вуглецевого модифікатора. В цьому випадку особливо важлива пориста структура вихідної матриці. Більш того, наявність однакових функціональних груп у полімері та у модифікатора можуть спричиняти синергетичний ефект. Вуглецевий наноматеріал може бути також складовою частиною двокомпонентного модифікатора, наприклад, разом із неорганічним іонообмінником. Таке поєднання розширює функціональні властивості отриманих композиційних мембран. Щодо керамічних мембран, то карбонізація різних типів полімерів всередині їхніх пор може призводити до утворення різних вуглецевих структур, які впливають на роздільчі властивості таких композитних сепараторів.

Ця публікація підтримана джерелом фінансування Національної академії наук України № 0118U003903.

MEMBRANES FUNCTIONALIZED WITH 1d, 2d and 3d CARBON MATERIALS.

L.M. Rozhdestvenska*, K.O. Kudelko, Ye.O. Kolomiets, Yu.S. Dzyazko, V.M. Ogenko

[1]V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladin Ave. 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Modification of polymer and ceramic membranes by modern one-, two- and three- dimensional carbon nanomaterials (carbon nanotubes, fullerenes and their derivatives, oxidized and reduced graphene) is considered. It is shown that carbon materials can be incorporated into membrane matrices both as independent components and as a part of multicomponent modifier. The main methods of modification are the addition of modifiers to the polymer solution with subsequent making of polymer membranes, incorporation of nanoparticles of carbon nanomaterials into the pristine membranes, deposition on the outer membrane surface, formation of nanoparticles directly in the pores of the ceramic matrix. Composite membranes containing carbon nanoparticles are used for pervaporation, gas separation, baromembrane processes and low-temperature fuel cells. The addition of carbon nanomaterials to polymers provides better mechanical strength of the membranes. Hydrophilic carbon modifiers increase the resistance of membranes to fouling by organic substances and biofouling, improves their separation ability. Ion-exchange membranes modified with fullerenol and oxidized graphene maintain high proton conductivity at elevated temperatures and low humidity. Carbon additives increase membrane productivity in baromembrane processes. This effect is especially evident for materials modified with nanotubes: their smooth surface ensures fast liquid transport. These carbon nanomaterials are characterized by antibacterial activity. Composites consisting of nanotubes and an ion-exchange biopolymer, and composites with oxidized graphene and inorganic ion exchanger, give to membranes selectivity to inorganic ions. Ceramic membranes modified with carbon nanoparticles that were formed in the pores of matrices by carbonization of synthetic polymers and polysaccharides have the same properties.

Besides, these composites reject organic dyes too. The separating ability of composite membranes ocuures due to both dimensional and charge effects. Carbon or composite nanoparticles block the pores of the membranes. The pores formed by the modifier prevent penetration of large particles of organic substances, for example, protein macromolecules. The charge effect is realized due to the functional groups of the modifier. For membranes modified with fullerenols, the retaining of low molecular weight organic substances occurs due to adsorption. Fullerene-modified gas separation and pervaporation membranes show increased permeability and selectivity.

Keywords: membranes, nanomaterials, carbon nanotubes, fullene, graphene.

ЛІТЕРАТУРА

1. https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html
2. Strathmann H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J,* 2001. № **47. (**4). P.1077–1087.
3. Souza V, Quadri M. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. *Braz J Chem Eng*, 2013. № **30** (4). P. 683–700.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membr. Technol*, 2017. № **11**. P. 5–11.
5. Sun W., Shi https://pubs.rsc.org/ko/content/articlehtml/2018/ra/c7ra12835e#fn1J., Chen C. et al. A review on organic – inorganic hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis. *RSC Adv,* 2018. № **8**. P. 10040–10056.
6. Myronchuk V., Dzyazko Y., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery//*Acta Periodica Technologica,* 2016. № **47**. P. 153–165.
7. Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys*., 2017. № **195**. P. 675–686.
8. Dzyazko Y., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Let.,* 2015. № **10**. P. 64–75.
9. Abdulkarem E., Naddeo Y., Banat F. et al. Development of Polyethersulfone/α-Zirconium phosphate (PES/α-ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes // *Chem. eng. Res. Design*, 2020. № **161**. P. 206–217.
10. Huang J., Arthanareeswaran G., Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance// *Desalination*, 2012. № **285**. P. 100–107.
11. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V. et al Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery// *Ukrainian Food Journal*, 2016. № **5** (4). P. 739–747.
12. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO_2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO_2 nanoparticles. *Desalination,* 2014. № **332** (1). P. 60–66.
13. Yogarathinam L., Gangasalam A., Ismail A. et al. Concentration of whey protein from cheese whey effluent using ultrafiltration by combination of hydrophilic metal oxides and hydrophobic polymer. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 2018. № **93** (9). P. 2576–2591.
14. Torbati S., Shahmirzadi M., Tavangar T. Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO_2 nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment. *Polym Adv Technol*., 2018. № **10**. P. 2619–2631.
15. Behboud A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Preparation and characterization of TiO_2 embedded PVC ultrafiltration membranes // *Chem Eng Res Design,* 2016. № **114**. P. 96–107.
16. Díez B., Roldán N., Martín A. et al. Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyether-

sulfone ultrafiltration membranes. *J Membr Sci*, 2017. № **526**. P. 252–263.

17. Chen J., Ruan H., Wu L. et al. Preparation and characterization of PES-SiO_2 organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pre-treatment. *Chem Eng J.,* 2011. № **168** (3). P. 1272–1278.
18. Li X., Janke A., Formanek P. et al. High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles. *Mater Today Proc*., 2020. 22100784 pp.
19. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Membrane bioreactors troubleshooting through the preparation of a high antifouling PVDF ultrafiltration mixed-matrix membrane blended with O-carboxymethyl chitosan-Fe_3O_4 nanoparticles. *Environ Technol*., 2018. № **40** (26). P. 3523–3533.
20. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe_3O_4 for application in MBR treating wastewaterь. *J Appl. Res. Water Wastewater,* 2014. № **1**. P. 13–17.
21. Павлиго Т. М. Системи класифікації наноматеріалів. Наукові нотатки, 2013. № **41** (1). С.191–198.
22. Sterescu D., Stamatialis D., Mendes E. et al. Fullerene-Modified Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) gas separation membranes: why binding is better than dispersing. *Macromolecules*, 2006. № **39**. P. 9234–9242.
23. Harun-Or M., Ralph S. Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications. *Nanomaterials*, 2017. № **7**. P. 99.
24. Safarpour M., Khataee A., Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced Graphene Oxide/Titanium dioxide (TiO2) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties. *Ind Eng Chem Res.,* 2014. № **53** (34). P. 13370–13382.
25. Kang S., Herzberg M., Rodrigues D. et al. Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter! //*Langmuir*, 2008. № **24** P. 6409–6413.
26. Maleki Dizaj S., Mennati, A., Jafari S., Khezri K., Adibkia K. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 2015. № **5** (1). P. 19–23.
27. Rubel R., Ali M. , Jafor M. et al Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A reviewт. *AIMS Materials Science*, 2019. № **6** (5). P. 756–780.
28. Miao M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 2011. № **49** (12). P. 3755–3761.
29. Yu W., Liu Y., Shen L. et al Magnetic field assisted preparation of PES-Ni@MWCNTs membrane with enhanced permeability and antifouling performance. *Chemosphere,* 2020. № **243**. 125446 pp.
30. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *J Colloid Interface Sci.,* 1986. № **111**. P. 378–390.
31. Khoerunnisa E., Rahmaha W., Ooic B.S. et al Chitosan/PEG/MWCNT/Iodine composite membrane with enhanced antibacterial properties for dye wastewater treatment. *J Environ Chem Eng*., 2020. № **8**. 103686 pp.

32. Gumbi N.N., Li J., Mamba B.B. et al Relating the performance of sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes to structural properties of macrovoid-free polyethersulfone/ sulfonated polysulfone/O-MWCNT supports. *Desalination*, 2020. № **474**. P. 114–176.
33. Guo J., Zhu X., Dan Dong D. et al.The Hybrid process of preozonation and CNTs modification on hollow fiber membrane for fouling control. *J Water Proc Eng*., 2019. **31**. P. 100–832.
34. Khalid A., Abdel-Karim A., Atieh M.A. et al PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Separ Purif Technol.*, 2017. № **190**. P. 165–176.
35. Rahimpoura A., Jahanshahi M., Khalili S. et al. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 2012. № **286**. P. 99–107.
36. Alawada A.R., Alshahrani A.A., Aouak T.A. et al. Polysulfone membranes with CNTs/ Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem. Eng J*., 2020. № **388**. 124267 pp.
37. Shah P., Murthy C.N. Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal. *J Membr. Sci.*, 2013. № **437**. P. 90–98.
38. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S. et al Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination*, 2011. № **272**. P. 46–50.
39. Song X., Wang L., Tang C.Y. et al. Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*, 2015. № **369**. P. 1–9.
40. Sun H., Li D., Liu B. et al. Enhancing the permeability of TFC membranes based on incorporating polyamide matrix into MWCNTs framework. *Appl Surf Sci.,* 2019. № **496**. 143680 pp.
41. Hammond G, Kuck V. *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters.* Washington: ACS, 1992.
42. Hirsch A.The *Chemistry of the Fullerenes*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.
43. Bottero J., Rose J., Wiesner M. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integr Environ Assess Manage,* 2006. № **2** (4). P. 391–395.
44. Yevlampieva N, Vinogradova L, Ryumtsev E. Effect of fullerene C60 as a branching point on molecular and polarization properties of star-shaped polystyrenes. *Polym Sci***.,** 2006. № **48**. P. 106–113.
45. Shota S., Hidetoshi M., Keiichiro S. et al Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene.. *J Power Source,* 2008. № **176** (1). P. 16–22.
46. Penkova A., Acquah S., Piotrovskiy L. et alFullerene derivatives as nano-additives in polymer composites. *Russ Chem Rev*., 2017. № **86 (6)**. P. 530–566.
47. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic?. *Oncology*, 2008. № **16** (3–4). P. 42–45.
48. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O. et al

Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc Phys*., 2019. № **222**. P. 235–253.

49. Gutru R., Nagaraju N., Santoshkumar D. Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Chem Eng J.,* 2016. № **306** (15). P. 43–52.
50. Saga S., Matsumoto H., Saito K. et al. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene // *J Power Sources,* 2008. № **176** (1). P. 16–22.
51. Wang H., De Sousa R., Gasa J. et al Fabrication of new fullerene composite membranes and their application in proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*., 2007. № **289**. P. 277–283.
52. Tasaki K., De Sousa R., Hengbin W. et al Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions. *J Membrane Sci.* № **281** (1). P. 570–580.
53. Rikame S.S., Mungray A.A., Mungray A.K. Synthesis, characterization and application of phosphorylated fullerene/sulfonated polyvinyl alcohol (pfsp) composite cation exchange membrane for copper removal. *Sep Purif Technol.,* 2017. № **177**. P. 29–39.
54. Gladchenko S., Polotskaya G.A., Gribanov A.V. et al The study of polystyrene-fullerene solid-phase composites. *Tech Phys*., 2002. № **47** (1). P. 102–106.
55. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I. et al Development and investigation of novel polyphenylene isophthalamide pervaporation membranes modified with various fullerene derivatives. *Separ Purif Technol.,* 2019. № **226**. P. 241–251.
56. Polotskaya G., Gladchenko S., Zgonnik V. Gas diffusion and dielectric studies of polystyrene-fullerene compositions. *J. Appl. Polym. Sci*., 2002. № **85** (14). P. 2946–2951.
57. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. et al Structure and pervaporation properties of poly(phenylene-iso-phthalamide) membranes modified by fullerene // *Macromolec Mater Eng C60*, 2009. № **294** (6). P. 432–440.
58. Polotskayaa G., Penkova A., Pientkac Z. et al Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures. *Desal Water Treat*, 2010. № **14**. P. 83–88.
59. Polotskaya G., Biryulin Y., Rozanov V. Asymmetric Membranes Based on Fullerene-Containing Polyphenylene Oxide. *Full, Nano, Carb Nanostruct*., 2005. № **12** (1–2). P. 371–376.
60. Chang S., Waite T., Schafer A. et al Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membrane. *Desalination*, 2002. № **146**. P. 381–386.
61. Hu J., Yuan T., Ong S. et al Identification and quantification of bisphenol A by gas chromatography and mass spectrometry in lab-scale dual membrane system. *J Environ Monit*., 2003. № **5.** P.141–144.
62. Konieczny K., Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination*, 2002. № **147**. P. 109–116.
63. Berezkin V., Viktorovskii I., Vul A. et al Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Semiconductors,*

2003. № **37** (7). P. 802–810.
64. Ong S., Hu J., Biryulin Yu. et al Fullerene-containing polymer membranes for rejection of estrogenic compounds in water. *Full Nano, Carb Nanostruct,* 2006. № **14**. P. 463–466.
65. Jin X., Hu J., Tint M. et al Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. *Desalination,* 2007. № **214**. P. 83–90.
66. Biryulin Y., Kostetskii Y., Kudoyarov M. et al. Fullerene-modified Dacron track membranes and adsorption of nitroxyl. *Tech Phys Lett.,* 2005. № **31**. P. 506–508.
67. Thines R.K., Mubarak N.M., Nizamuddin S. et al Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem. Eng*., 2017. № **72**.P. 116–133.
68. Chen G-E., Zhu W-W., Xu S-J. et al A PVDF/PVB Composite UF membrane improved by f-127-wrapped fullerene for protein waste-water separation. *RSC Ad.,* 2016. № **6**. P. 83510–83519.
69. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004. № **306** (5696). P. 666–669.
70. Chen C.-H., Hu S., Shih J.-F. et al. Effective synthesis of highly oxidized graphene oxide that enables wafer-scale nanopatterning: preformed acidic oxidizing medium approach. *Sci Reports*, 2017. № **7**. 3908 pp.
71. Darkrim F., Levesque D. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. J Phys. Chem. 2000. № **104** (29). P. 6773–6776.
72. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl Nanosci*, 2020 https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01313-1.
73. Cho K., Lee H., Nam Y. et al Ultrafast-selective nanofiltration of an hybrid membrane comprising laminated reduced graphene oxide/graphene oxide nanoribbons. *Appl. Mater. Interfaces*, 2019. № **11** (30). P. 27004–27010.
74. Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M. et al. Membranes modified by nano-composites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. Ukrainian Chemistry Journal, 2020. № **86** (4). P. 91–107.
75. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Chem Phys Technol Surf.,* 2019. № **10** (4). P. 432–445.
76. Glser, R., Weitkamp, J. Surface hydrophobicity or hydrophilicity of porous solids. Handbook of Porous Solids: Wileyvch Verlag GmbH, 2002.
77. Luo X., Wang C., Wang L. et al Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J*., 2013. № **220**. P. 98–106.
78. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*., 2010. № **39** (1). P. 228–240.
79. Volfkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E. et al Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.*, 2014. № **50** (11). P. 1099–1101.

80. Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. (Springer, London, Heidelberg, New York, Dordrecht, 2014).
81. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. *Russ Chem Rev.,* 2012. № **81** (10). P. 936–959.
82. Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int J Nanotechnol*, 2005. № **2** (3). P. 292–302.
83. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et alSupercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *J Power Sources*, 2015. № **279**. P. 722–730.
84. Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al. Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel // *J Porous Mat*., 2019. № **26** (4). P. 1111–1119.
85. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M. et al Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J Appl Chem USSR,* 1985. № **58** (10). P. 2029–2033.
86. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F. et al Porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of the electrodes in proton-exchange membrane fuel cells // *Russ J Electrochem*., 2008. № **44** (3). P. 278–285.
87. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y. et al Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*, 2019. № **50**. P. 163–171.
88. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Chaban M. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic – hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys*., 2021. № **24**. P. 93–110.
89. Ding J.-H., Zhao H.-R., Ji D. et al Ultrafast molecular sieving through functionalized graphene membranes. *Nanoscale*, 2019. № **11**: P. 3896–3904.
90. Han R., Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by in situ oxidation of MXene. *J Mater. Chem. A*., 2019. № **7**. P. 6475–6481.
91. Tan P., Sun J., Hu Y. et al Adsorption of Cu2+, Cd2+ and Ni2+ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. J Hazard Mater, 2015. № **297**. P. 251–260.
92. Ma F.-f., Zhang D., Huang T. et al Ultrasonication-assisted deposition of graphene oxide on electrospun poly(vinylidene fluoride) membrane and the adsorption behavior. *Chem. Eng. J.,* 2019. № **358**. P.1065–1073.
93. Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A. et al. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 2015. № **356**. P. 208–225.
94. Lohrasebi A., Rikhtehgaran S. Ion separation and water purification by applying external electric field on porous graphene membrane. *Nano Res*., 2018. № **11**. P. 2229–2236.
95. Dou H., Xu M., Jiang B. et al Bioinspired

graphene oxide membranes with dual transport mechanisms for precise molecular separation. *Adv Func Mat*., 2019. № **29**. P. 190–529.

96. Wu Z.Y., Li C., Liang, H.-W. et al Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angewandte Chem Int Edit*, 2013. № **125** (10). P. 2997–3001.
97. Niu J., Domenech-Carb A., Primo A. Uniform nanoporous graphene sponge from natural polysaccharides as a metal-free electrocatalyst for hydrogen generation. *RSC Adv*., 2019. № **9**. P. 99–106.
98. Goodell B., Xie X., Qian Y. et al Carbon Nanotubes Produced from Natural Cellulosic Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol*., 2008. № **8**. P. 2472.
99. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak, N.V. et al. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide // *Russ J Appl Chem.,* 2006.№ **79** (5). P. 769–773.
100. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V. et al Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv*., 2015. № **5**. P. 46348–46358.
101. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y. et al Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today: Proc*., 2019. № **6** (2). P. 250–259.
102. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko,Y. et al Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technologica*, 2018. № **49**. P. 103–115.
103. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L. et al Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Let*., 2017. № **12**. 438 pp.
104. Saki S., Uzal N., Ates N. The size and concentration effects of Al2O3 nanoparticles on PSF membranes with enhanced structural stability and filtration performance. *Desal Water Treat.,* 2017. № **84**. P. 215–224.
105. Pang R., Li X., Li J. et al Preparation and characterization of ZrO2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO2 nanoparticles. *Desalination*, 2014. № **332**. P. 60–66.
106. Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J Mater Sci.,* 2014. № **49**. P. 1144–1149.
107. Goncharuk V.V., Dubrovin I..V, Dubrovina L.V. et al Carbon-silica composites with cellulose acetate, polyisocyanate and copper chloride. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2016. № **17** (2). P. 241–246.
108. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. et al Modification of tubular ceramic membranes with pyrocarbon and silica. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. № **85** (11). P. 52–61.
109. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Dubrovina L.V. et al Modification of tubular ceramic membranes by pyrocarbon from carbonized polymers. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. № **85** (6). P. 97–103.
110. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D. et al Water purification by microfiltration ceramic membranes modified with pyrocarbon and silica. *J Water Chem Technol*., 2019. № **41** (4). P. 246–252.

111. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J Water Chem Technol*., 2016. № **38** (**3**). P. 163–166.
112. Liu W., Wang D., Soomro R. et al Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *J Membr Sci.,* 2019. № **591**. 117323 pp.

REFERENCES

1. https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html
2. Strathmann H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J*. 2001. **47** (4):1077.
3. Souza V., Quadri M. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. *Braz J Chem Eng.* 2013. **30** (4) : 683.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membr Technol.* 2017. **11**: 5.
5. Sun W., Shi https://pubs.rsc.org/ko/content/articlehtml/2018/ra/c7ra12835e#fn1J., Chen C. et al. A review on organic–inorganic hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis. *RSC Adv*. 2018. **8**: 10040.
6. Myronchuk V., Dzyazko Y., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica*. 2016. **47**:153.
7. Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc Phys.* 2017. **195**: 675.
8. Dzyazko Y., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Let*. 2015. **10**: 64.
9. Abdulkarem E., Naddeo Y., Banat F. et al. Development of Polyethersulfone/α-Zirconium phosphate (PES/α-ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes. *Chem Eng Res Design*. 2020. **161**: 206.
10. Huang J., Arthanareeswaran G., Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance. *Desalination*. 2012. **285**: 100.
11. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V. et al Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5** (4): 739.
12. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO_2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO_2 nanoparticles. *Desalination.* 2014. **332** (1): 60.
13. Yogarathinam L., Gangasalam A., Ismail A. et al. Concentration of whey protein from cheese whey effluent using ultrafiltration by combination of hydrophilic metal oxides and hydrophobic polymer. *J Chem Technol Biotechnol*. 2018. **93 (**9): 2576.
14. Torbati S., Shahmirzadi M., Tavangar T. Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO_2 nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment. *Polym Adv Technol.* 2018. **10**: 2619.

15. Behboud A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Preparation and characterization of TiO_2 embedded PVC ultrafiltration membranes. *Chem Eng Res Design.* 2016. **114**: 96.
16. Díez B., Roldán N., Martín A. et al. Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyethersulfone ultrafiltration membranes. *J Membr Sci*. 2017. **526**: 252.
17. Chen J., Ruan H., Wu L. et al. Preparation and characterization of PES-SiO_2 organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pre-treatment. *Chem Eng J.* 2011. **168** (3): 1272.
18. Li X., Janke A., Formanek P. et al. High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles. *Mater Today Proc*. 2020. 22100784.
19. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Membrane bioreactors troubleshooting through the preparation of a high antifouling PVDF ultrafiltration mixed-matrix membrane blended with O-carboxymethyl chitosan-Fe_3O_4 nanoparticles. *Environ Technol.* 2018. **40** (26): 3523.
20. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe_3O_4 for application in MBR treating wastewater. *J Appl. Res. Water Wastewater.* 2014. **1**: 13.
21. Pavlugo T.M. Classification systems of mamomaterials. *Naukovi notatky.* 2013. **41**(1): 191.
22. Sterescu D., Stamatialis D., Mendes E. et al. Fullerene-Modified Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) gas separation membranes: why binding is better than dispersing. *Macromolecules*. 2006. **39**: 9234.
23. Harun-Or M., Ralph S. Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications. *Nanomaterials*. 2017. **7**: 99.
24. Safarpour M., Khataee A., Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced Graphene Oxide/ Titanium dioxide (TiO2) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties. *Ind Eng Chem Res.* 2014. **53** (34): 13370.
25. Kang S., Herzberg M., Rodrigues D. et al. Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter! *Langmuir.* 2008. **24**: 6409.
26. Maleki Dizaj S., Mennati, A., Jafari S., Khezri K., Adibkia K. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. Advanced pharmaceutical bulletin. 2015. **5** (1): 19.
27. Rubel R., Ali M., Jafor M. et al Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review. *AIMS Materials Science*. 2019. **6** (5): 756.
28. Miao M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*. 2011. **49** (12): 3755.
29. Yu W., Liu Y., Shen L. et al Magnetic field assisted preparation of PES-Ni@ MWCNTs membrane with enhanced permeability and antifouling performance. *Chemosphere.* 2020. **243**: 125446.
30. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *J Colloid Interface Sci*. 1986. **111**: 378.
31. Khoerunnisa E., Rahmaha W., Ooic B.S.

et al Chitosan/PEG/MWCNT/Iodine composite membrane with enhanced antibacterial properties for dye wastewater treatment. *J Environ Chem Eng.* 2020. **8**: 103686.

32. Gumbi N.N., Li J., Mamba B.B. et al Relating the performance of sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes to structural properties of macrovoid-free polyethersulfone/ sulfonated polysulfone/ O-MWCNT supports. *Desalination*. 2020. **474**: 114176.
33. Guo J., Zhu X., Dan Dong D. et al.The Hybrid process of preozonation and CNTs modification on hollow fiber membrane for fouling control. *J Water Proc Eng*.2019. **31**: 100832.
34. Khalid A., Abdel-Karim A., Atieh M.A. et al PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Separ Purif Technol*. 2017. **190**: 165.
35. Rahimpoura A., Jahanshahi M., Khalili S. et al. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*. 2012. **286**: 99.
36. Alawada A.R., Alshahrani A.A., Aouak T.A. et al. Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem Eng J*. 2020. **388**: 124267.
37. Shah P., Murthy C.N. Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal. *J Membr Sci*. 2013. **437**: 90.
38. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S. et al Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination.* 2011. **272**: 46.
39. Song X., Wang L., Tang C.Y. et al. Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*. 2015. **369**: 1.
40. Sun H., Li D., Liu B. et al. Enhancing the permeability of TFC membranes based on incorporating polyamide matrix into MWCNTs framework. *Appl Surf Sci*. 2019. **496**: 143680.
41. Hammond G, Kuck V. Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters. (Washington: ACS, 1992.) ISBN 0-8412-2182-0.
42. Hirsch A.The Chemistry of the Fullerenes. [Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.] ISBN: 978-3-527-30820-0.
43. Bottero J., Rose J., Wiesner M. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integr Environ Assess Manage*. 2006. **2** (4): 391.
44. Yevlampieva N, Vinogradova L, Ryumtsev E. Effect of fullerene C60 as a branching point on molecular and polarization properties of star-shaped polystyrenes. *Polym Sci***.** 2006. **48**: 106.
45. Shota S., Hidetoshi M., Keiichiro S. et al Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. *J Power Sources*. 2008. **176** (1): 16.
46. Penkova A., Acquah S., Piotrovskiy L. et alFullerene derivatives as nano-additives in polymer composites. *Russ Chem Rev*. 2017. **86** (6): 530.
47. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? *Oncology*. 2008. **16** (3–4): 42.

48. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O. et al Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc Phys*. 2019. **222**: 235.
49. Gutru R., Nagaraju N., Santoshkumar D. Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Chem Eng J*. 2016. **306** (15): 43.
50. Saga S., Matsumoto H., Saito K. et al. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. *J Power Sources.* 2008. **176** (1):16.
51. Wang H., De Sousa R., Gasa J. et al Fabrication of new fullerene composite membranes and their application in proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci.* 2007. **289**: 277.
52. Tasaki K., De Sousa R., Hengbin W. et al Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions. *J Membrane Sci*. **281** (1): 570.
53. Rikame S.S., Mungray A.A., Mungray A.K. Synthesis, characterization and application of phosphorylated fullerene/sulfonated polyvinyl alcohol (pfsp) composite cation exchange membrane for copper removal. *Sep Purif Technol*. 2017. **177**: 29.
54. Gladchenko S., Polotskaya G.A., Gribanov A.V. et al The study of polystyrene-fullerene solid-phase composites. *Tech Phys*. 2002. **47** (1): 102.
55. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I. et al Development and investigation of novel polyphenylene isophthalamide pervaporation membranes modified with various fullerene derivatives. *Separ Purif Technol*. 2019. **226:** 241.
56. Polotskaya G., Gladchenko S., Zgonnik V. Gas diffusion and dielectric studies of polystyrene-fullerene compositions. *J Appl Polym Sci*. 2002. **85** (14) : 2946.
57. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. et al Structure and pervaporation properties of poly(phenylene-iso-phthalamide) membranes modified by fullerene. *Macromolec Mater Eng C60*. 2009. **294** (6): 432.
58. Polotskayaa G., Penkova A., Pientkac Z. et al Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures. *Desal Water Treat.* 2010. **14**: 83.
59. Polotskaya G., Biryulin Y., Rozanov V. Asymmetric Membranes Based on Fullerene-Containing Polyphenylene Oxide. *Full, Nano, Carb Nanostruct*. 2005. **12** (1–2): 371.
60. Chang S., Waite T., Schafer A. et al Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membrane. Desalination. 2002. **146**: 381.
61. Hu J., Yuan T., Ong S. et al Identification and quantification of bisphenol A by gas chromatography and mass spectrometry in lab-scale dual membrane system. *J Environ Monit*. 2003. **5**: 141.
62. Konieczny K., Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination.* 2002. **147**: 109.
63. Berezkin V., Viktorovskii I., Vul A. et al Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Semiconductors*. 2003. **37** (7): 802.
64. Ong S., Hu J., Biryulin Yu. et al Fullerene-containing polymer membranes for rejection of estrogenic compounds in water. *Full Nano, Carb Nanostruct*. 2006. **14**: 463.

65. Jin X., Hu J., Tint M. et al Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. *Desalination.* 2007. **214**: 83.
66. Biryulin Y., Kostetskii Y., Kudoyarov M. et al. Fullerene-modified Dacron track membranes and adsorption of nitroxyl. *Tech Phys Lett.* 2005. **31**: 506.
67. Thines R.K., Mubarak N.M., Nizamuddin S. et al Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem. Eng*. 2017.**72**: 116.
68. Chen G-E., Zhu W-W., Xu S-J. et al A PVDF/PVB Composite UF membrane improved by f-127-wrapped fullerene for protein waste-water separation. *RSC Adv.* 2016. **6**: 83510.
69. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. **306** (5696): 666.
70. Chen C.-H., Hu S., Shih J.-F. et al Effective synthesis of highly oxidized graphene oxide that enables wafer-scale nanopatterning: preformed acidic oxidizing medium approach. *Sci Reports*. 2017. **7:** 3908.
71. Darkrim F., Levesque D. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. *J Phys Chem.* 2000. **104** (29): 6773.
72. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl Nanosci*. 2020 https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01313-1.
73. Cho K., Lee H., Nam Y. et al Ultrafast-selective nanofiltration of an hybrid membrane comprising laminated reduced graphene oxide/graphene oxide nanoribbons. Appl. Mater. Interfaces. 2019. **11** (30): 27004.
74. Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M. et al. Membranes modified by nano-composites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86** (4): 91.
75. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Chem Phys Technol Surf.* 2019. **10** (4): 432.
76. Glser, R., Weitkamp, J. Surface hydrophobicity or hydrophilicity of porous solids. Handbook of Porous Solids (Wiley-vch Verlag GmbH, 2002). ISBN: 9783527618286.
77. Luo X., Wang C., Wang L. et al. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem Eng J.* 2013. **220**: 98.
78. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*. 2010. **39** (1): 228.
79. Volfkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E. et al Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.* 2014. **50** (11): 1099.
80. Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. (Springer, London, Heidelberg, New York, Dordrecht, 2014). ISBN: 978-1-4471-6377-0.
81. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their elec-

trochemical characteristics. *Russ Chem Rev.* 2012. **81** (10): 936.
82. Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int J Nanotechnol*. 2005. **2** (3): 292.
83. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et al Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *J Power Sources*. 2015. **279**: 722.
84. Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al .Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel. *J Porous Mat*. 2019. **26** (4): 1111.
85. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M. et al. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J Appl Chem USSR.* 1985. **58** (10): 2029.
86. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F. et al. Porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of the electrodes in proton-exchange membrane fuel cells. *Russ J Electrochem*. 2008. **44** (3): 278.
87. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y. et al. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica.* 2019. **50**: 163.
88. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Chaban M. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys.* 2021. **246**: 93.
89. Ding J.-H., Zhao H.-R., Ji D. et al. Ultrafast molecular sieving through functionalized graphene membranes. *Nanoscale*. 2019. **11**: 3896.
90. Han R., Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by in situ oxidation of MXene. *J Mater Chem A.* 2019. **7**: 6475.
91. Tan P., Sun J., Hu Y. et al. Adsorption of Cu2+, Cd2+ and Ni2+ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J Hazard Mater*. 2015. **297**: 251.
92. Ma F.-f., Zhang D., Huang T. et al. Ultrasonication-assisted deposition of graphene oxide on electrospun poly(vinylidene fluoride) membrane and the adsorption behavior. *Chem Eng J.* 2019. **358**: 1065.
93. Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A. et al. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination.* 2015. **356**: 208.
94. Lohrasebi A., Rikhtehgaran S. Ion separation and water purification by applying external electric field on porous graphene membrane. Nano Res. 2018. **11**: 2229.
95. Dou H., Xu M., Jiang B. et al. Bioinspired graphene oxide membranes with dual transport mechanisms for precise molecular separation. *Adv Func Mat*. 2019. **29**: 1905229.
96. Wu Z.Y., Li C., Liang, H.-W. et al. Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angewandte Chem Int Edit.* 2013. **125** (10): 2997.
97. Niu J., Domenech-Carb A., Primo A. Uniform nanoporous graphene sponge from natural polysaccharides as a metal-free electrocatalyst for hydrogen generation. *RSC Adv*. 2019. **9**: 99.

98. Goodell B., Xie X., Qian Y. et al Carbon Nanotubes Produced from Natural Cellulosic Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2008. **8:** 2472.
99. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak N.V. et al Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ J Appl Chem*. 2006. **79** (5): 769.
100. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V. et al. Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv*. 2015. **5**: 46348.
101. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y. et al. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today*: *Proc*. 2019. **6** (2): 250.
102. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko,Y. et al Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technologica*. 2018. **49**: 103.
103. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L. et al. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Let*. 2017. **12**: 438.
104. Saki S., Uzal N., Ates N. The size and concentration effects of Al2O3 nanoparticles on PSF membranes with enhanced structural stability and filtration performance. *Desal Water Treat*. 2017. **84**: 215.
105. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO2 nanoparticles. *Desalination*. 2014. **332**. 60.
106. Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J Mater Sci*. 2014. **49**: 1144.
107. Goncharuk V.V., Dubrovin I..V, Dubrovina L.V. et al. Carbon-silica composites with cellulose acetate, polyisocyanate and copper chloride. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2016. **17** (2): 241.
108. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. et al. Modification of tubular ceramic membranes with pyrocarbon and silica. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (11): 52.
109. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Dubrovina L.V. et al. Modification of tubular ceramic membranes by pyrocarbon from carbonized polymers. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. 85 (6): 97.
110. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D. et al. Water purification by microfiltration ceramic membranes modified with pyrocarbon and silica. *J Water Chem Technol*. 2019. **41** (4): 246.
111. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al (Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J Water Chem Technol*. 2016. **38** (3): 163.
112. Liu W., Wang D., Soomro R. et al. Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *J Membr Sci*. 2019. **591**: 117323.

Стаття надійшла 14.05.2021.