

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН С ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМ ПОКРЫТИЕМ

И.И. Рыжков¹, И.А. Харченко^{1,2}, Н.П. Фадеева^{1,3},
Г.В. Акимочкина^{1,3}, Е.В. Фоменко^{1,3}

¹Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, Красноярск, Россия

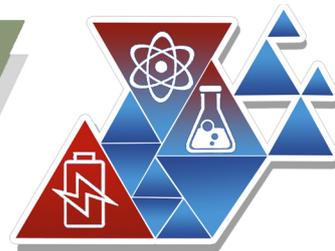
²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, Красноярск, Россия

³Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, Красноярск, Россия

Мембранные процессы разделения жидких и газовых смесей широко используются в химической, топливно–энергетической, медицинской и пищевой отраслях промышленности. Наиболее распространенными технологиями для разделения, очистки и концентрирования растворов являются баромембранные процессы: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Актуальными направлениями развития фильтрационных мембран являются повышение задержания и селективности, увеличение производительности, снижение загрязнения, а также повышение химической стабильности и срока службы [1]. В частности, высокая селективность ультра- и нанофильтрационных мембран может достигаться благодаря ситовому механизму разделения. Уменьшение размера пор приводит к повышению селективности мембраны, однако снижает ее проницаемость.

Для разделения растворов электролитов наряду с ситовым эффектом работает механизм доннановского исключения, когда наличие в селективном слое мембраны фиксированного заряда вызывает снижение концентрации ионов того же знака в порах и приводит к увеличению селективности. Это позволяет использовать мембраны с размером пор до 10 нм для разделения растворов электролитов. Применение заряженных мембран дает существенное преимущество в проницаемости за счет большего размера пор при сохранении высокой селективности. Перспективным решением при создании таких мембран является использование электронного заряда, подаваемого на селективный слой. Для этого поверхность мембраны должна свободно проводить электрический ток, что делает возможным управление селективностью путем изменения потенциала поверхности [2].

В последние годы получены образцы нанофильтрационных полимерных мембран с электронной проводимостью на основе проводящих полимеров, а также углеродных нанотрубок [3]. Для объяснения полученных результатов по задержанию солей и ионных красителей разработаны соответствующие математические модели [4]. В то же время, перспективным направлением является создание керамических электропроводящих мембран, которые по сравнению с полимерными мембранами обладают большей прочностью, химической и температурной стабильностью, способностью к регенерации и, следовательно, более продолжительным сроком службы [5, 6].



Данная работа посвящена разработке методики получения новых типов композитных керамических мембран с электропроводящим покрытием. В качестве сырья для получения керамических подложек использовалась узкая фракция дисперсных микросфер (~10 мкм), полученная методом аэродинамического разделения из летучей золы от сжигания Кузнецкого угля марки «Т». Подложки диаметром 25 мм и высотой 3 мм были получены методом холодного прессования при давлении 40 Мпа с последующим отжигом в муфельной печи при 1100 °С. Далее на подложках методом вакуумной фильтрации формировался селективный слой толщиной около 20 мкм из нановолокон оксида алюминия диаметром 10–15 нм (рис. 1). Электропроводность селективного слоя достигалась за счет осаждения углеродных слоев на нановолокна методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в проточном трубчатом реакторе при температуре 900 °С. В качестве прекурсора использовался этанол, в качестве инертного газа носителя – аргон. Средний размер пор селективного слоя составил порядка 33 нм и 26 нм до и после нанесения углеродного покрытия соответственно. В работе исследовались электрохимические свойства полученных мембран в водных электролитах. Для оценки окна электрохимической устойчивости регистрировалась циклическая вольтамперометрия с использованием трехэлектродной схемы (рабочий электрод – мембрана, вспомогательный электрод – титановая пластина, электрод сравнения – 4,2 М Ag/AgCl). Показано, что в диапазоне потенциалов от +600 мВ до –600 мВ мембрана является устойчивой. Регистрация тока заряда двойного электрического слоя при различных приложенных потенциалах позволила определить зависимость поверхностного заряда мембраны от приложенного потенциала. Эта линейная зависимость характеризуется емкостью слоя Штерна, измеренное значение которой составило 8 мкФ/см² в водном растворе KCl с концентрацией 0,1 М.

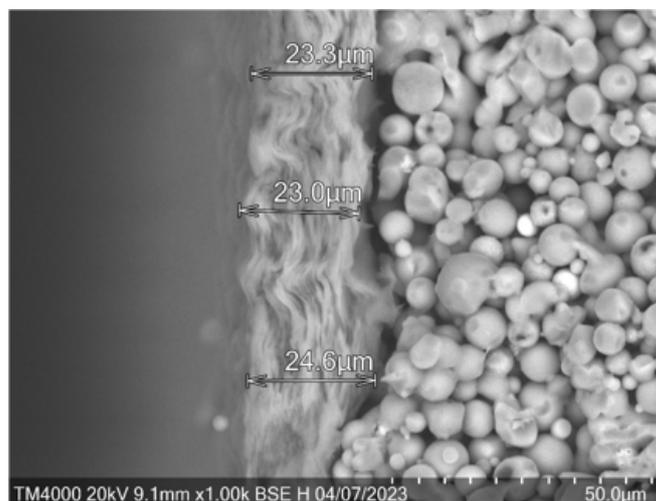
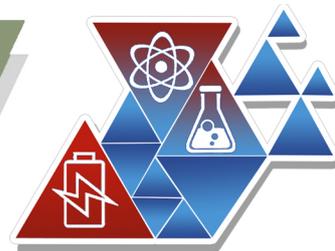


Рисунок 1. РЭМ изображение поперечного сечения мембраны (селективный слой из нановолокон на подложке из микросфер).



Изучена зависимость мембранного потенциала при нулевом токе от потенциала поверхности мембраны в условиях, когда мембрана разделяет два раствора с различными концентрациями соли (KCl). В одном из резервуаров поддерживалась фиксированная концентрация (0,001 М), в другом – изменялась от 0,001 М до 1 М. Показано, что селективные свойства мембраны непрерывно изменяются от аниона к катиону при изменении потенциала поверхности в направлении от положительных значений (+600 мВ) к отрицательным (–600 мВ).

Показана возможность использования полученных керамических мембран для ультрафильтрации коллоидных растворов наночастиц оксида алюминия (~ 50 нм), сфер ПММА (130 нм), красителей (декстран 500 кДа). Фильтрационные эксперименты показали, что коэффициент задержания для указанных выше веществ является близким к 100 % при трансмембранном потоке порядка 30 л/м² час бар.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-19-00269.

Список литературы

1. Zhang H., He Q., Luo J., Wan Y., Darling S.B. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 39948–39966.
2. Barbhuiya N.H., Misra U., Singh S.P. // Environ. Sci. Tech. 2021. V. 7. P. 671.
3. H. Zhang, X. Quan, X. Fan, C. Yi, S. Chen, H. Yu, Y. Chen. // Environ. Sci. Technol. 2019. V. 53. P. 868–877.
4. Kapitonov A.A., Ryzhkov I.I. // Membranes. 2023. V. 13. P. 596.
5. Fadeeva N.P., Pavlov M.V., Kharchenko I.A., Simunin M.M., Shabanova K.A., Pavlov V.F., Ryzhkov I.I. // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. N. 3. P. 170–176.
6. Ryzhkov I.I., Shchurkina M.A., Mikhlina E.V., Simunin M.M., Nemtsev I.V. // Electrochimica Acta. 2021. V. 375. P. 137970.