

Модификация неорганических мембран нанокристаллитами пироуглерода

А. П. Солдатов, О. П. Паренаго

АНАТОЛИЙ ПАВЛОВИЧ СОЛДАТОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии нефти Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: синтез и свойства наноразмерных кристаллитов, волокон и трубок углерода и их использование для модификации неорганических мембран.

ОЛЕГ ПАВЛОВИЧ ПАРЕНАГО — доктор химических наук, профессор, заместитель директора ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтехимия, металлокомплексный катализ, синтетические добавки к смазочным материалам, нанохимия, неорганические мембраны.

119991 Москва, ГСП-1, Ленинский просп., д. 29, ИНХС РАН, тел. (495)952-27-61, (495)955-42-36,
E-mail Soldatov@ips.ac.ru

В настоящее время мембранное разделение жидких и газообразных смесей достаточно широко используется в различных отраслях промышленности. Наряду с очевидными достоинствами этого метода разделения: удовлетворительной селективностью, технологичностью, ему присущи и определенные недостатки, к основным из которых следует отнести достаточно быстрое снижение производительности, вплоть до полной потери проницаемости вследствие образования отложений на стенках транспортных пор мембран. Эти отложения приводят к формированию прочных адсорбционных слоев, удаление которых является весьма трудоемкой процедурой.

Скорость формирования пристеночных отложений и их устойчивость зависят от характера взаимодействия молекул транспортируемой смеси с поверхностью поры. Поэтому существенный интерес представляют две взаимосвязанные задачи: количественная оценка данных взаимодействий и поиск возможных путей минимизации процесса образования адсорбционных слоев на поверхности пор, в частности, путем модификации их пористой структуры пироуглеродом [1].

Методика получения и исследования модифицированных мембран

В работе использовали композиционные мембраны «TRUMEM» (TiO₂ на пористой стали), характеристика которых приведена в [2]. Нанесение пироуглерода проводили путем пиролиза метана при 800 °С, причем условия экспериментов были подобраны так, что диффузия метана в порах протекала в кнудсеновском режиме. Это обеспечивало осаждение пироуглерода на поверхности пор. Для предотвращения нежелательной термической деформации металлокерамических мембран использовали методику, описанную в [1].

Исследование пористой структуры мембран проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [3–5], который позволяет получать распределение пор по радиусам r (РПР), используя кривые равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Для изучения транспортных характеристик мембран были определены значения коэффициента гидродинамической проницаемости (ГДП), которые получали на фильтрационной установке по схеме «dead-end» [6], используя декан и этиловый спирт в качестве модельных флюидов. Подробно методики нанесения пироуглерода и исследования пористой структуры и транспортных свойств мембран приведены в [2].

Исследование нанокристаллитов пироуглерода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре РН1 5500 ESCA фирмы Perkin Elmer с использованием MgK_α излучения ($h = 1253,6$ эВ) мощностью 300 Вт, 14 кВ. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло $8-9 \cdot 10^{-10}$ торр. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг; их обработку проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов, с использованием функции Гаусса—Лоренца. Коррекцию эффектов зарядки проводили калибровкой шкалы энергий связи относительно углерода C1s — 285,0 эВ [7].

Электроповерхностные свойства мембран исследовали методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных (Ag-AgCl) электродов [8]. В работе снимали зависимость между разностью потенциала ΔE и давления ΔP на мембране при пропускании через нее 0,01 М раствора KCl. Потенциал течения ($\Delta E/\Delta P$) использовали для определения ξ -потенциала по уравнению Смолуховского, затем по уравнению Гуи рассчитывали плотность заряда на поверхности пор. По тангенсу угла наклона $\Delta E/\Delta P$ определяли знак заряда поверхности.

Обсуждение результатов

Образование пироуглеродных нанокристаллитов малых размеров фиксировали с помощью РФЭС. Для этого мембрану обрабатывали дозированным количеством метана, степень гетерогенного разложения которого при температуре эксперимента (800 °С) обеспечивала бы образование кристаллитов с L_c до 1,0–1,2 нм.

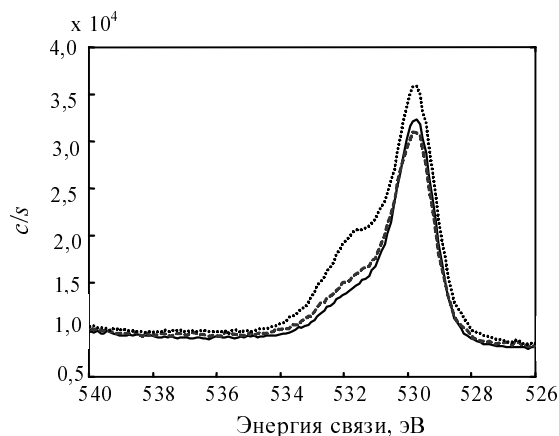


Рис. 1. Спектр высокого разрешения кислорода $O1s$ при угле в 45° .

Сплошная линия — исходная мембрана, точками — образец № 1, пунктирная — образец № 2

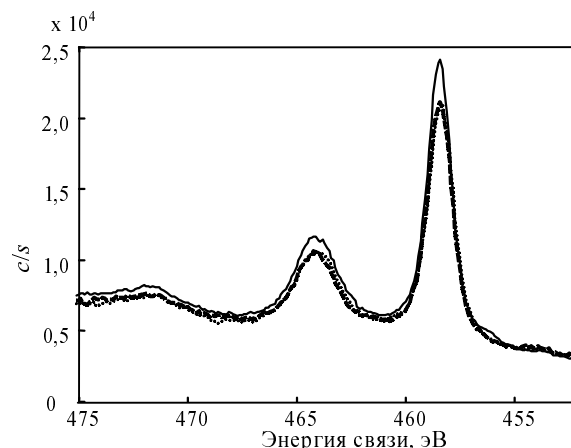


Рис. 2. Спектр высокого разрешения титана $Ti2p$ при угле в 45° .

Сплошная линия — исходная мембрана, точками — образец № 1, пунктирная — образец № 2

Для регистрации кристаллитов на спектрах РФЭС был проведен сравнительный анализ спектров трех мембран: исходной (образец № 0), прогретой в вакууме при температуре нанесения пироуглерода (образец № 2) и обработанной метаном, количество которого соответствовало образованию кристаллитов пироуглерода с $L_c \sim 1,0\text{--}1,2$ нм (образец № 1). Необходимо отметить, что в [2] приведена зависимость, адекватно описывающая изменение L_c в зависимости от массы осажденного пироуглерода, а количество метана, необходимого для нанесения данной массы, определяли по результатам выполненного авторами исследования кинетики гетерогенного разложения метана при 800°C .

Анализ РФЭС проводили с учетом положительной зарядки поверхности образцов за счет эмиссии электронов. Для этого, при определении энергий связи, спектры смещали на величину U , которую определяли по адсорбированному углероду (АС) на исходной мембране, поскольку состояние углерода на поверхности других образцов неизвестно. В этом образце по сдвигу относительно АС определяли положение максимума пика кислорода, обусловленного атомами кислорода в TiO_2 ($O1s$ — $529,75$ эВ) (рис. 1), и уже это значение использовали в образцах № 2 и 1 для определения U .

Спектры титана совпали во всех образцах (рис. 2), и они соответствуют диоксиду титана. Спектры углерода одинаково расположены только для образцов № 0 и 2 и соответствуют АС, тогда как спектр образца № 1 смещен относительно первых двух в сторону меньших энергий — $284,3$ эВ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что на поверхности образца № 1 присутствует пленка чистого углерода.

Для исследования транспортных свойств из одного листа были подготовлены два образца мембран (TiO_2 на пористой стали). Сравнительный образец не подвергали обработке. Другой образец, после прогрева в гелии, что приводит к некоторому увеличению размера пор [2], был модифицирован кристаллитами пироуглерода, с $L_c \sim 5\text{--}6$ нм. В результате модификации размер пор уменьшился до размеров пор в исходном сравнительном образце.

Измерение поверхностной плотности электрического заряда (σ) показало, что у исходной мембраны она составляет — 10^{-3} , а у обработанной пироуглеродом — $1,9 \cdot 10^{-4}$ Кл/м², при этом средний радиус пор равен 18 и 20 нм, соответственно. Таким образом, пироуглеродная модификация поверхности неорганической мембраны на основе TiO_2 приводит к уменьшению ее заряда более, чем в 5 раз при нанесении кристаллитов с $L_c \sim 5\text{--}6$ нм.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициентов ГДП для декана и этанола при течи через исходную (а) и модифицированную кристаллитами пироуглерода (б) мембраны. Характер этих кривых зависит от силы и энергии взаимодействия молекул жидкостей со стенкой поры и между собой. Молекулы этанола могут взаимодействовать между собой как за счет сил кулоновского притяжения, так и путем образования водородных связей. Молекулы спирта способны также адсорбироваться на стенках пор за счет водородных связей с находящимися на поверхности кислородными атомами TiO_2 , которыми и обусловлен ее отрицательный заряд.

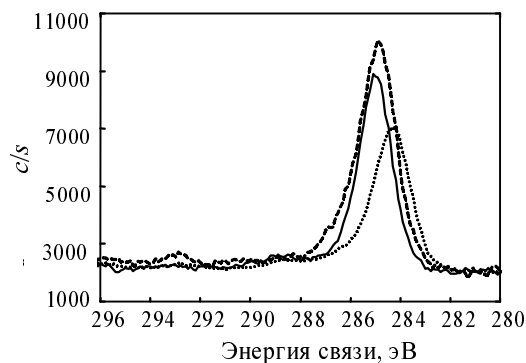


Рис. 3. Спектр высокого разрешения углерода $C1s$ при угле в 45° .

Сплошная линия — исходная мембрана, точками — образец № 1, пунктирная — образец № 2

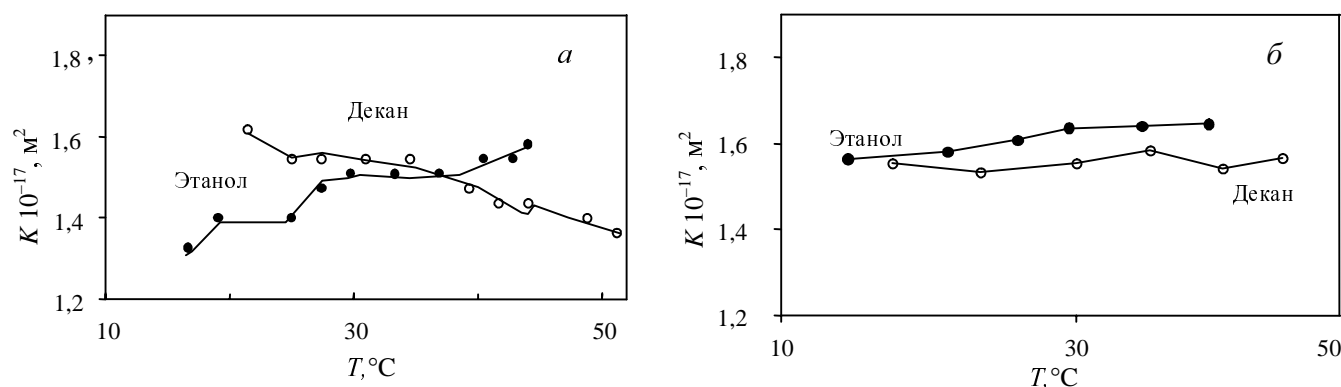


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов ГДП для декана и этанола при течении через исходную (а) и модифицированную пироуглеродом (б) мембраны.

Поверхностная плотность заряда -10^{-3} (а) и $-1,9 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² (б)

Будем рассматривать заряды диполей спиртовых молекул как точечные, тогда, в системе СИ, силу их взаимодействия можно рассчитать по формуле (1):

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \quad (1)$$

где q_1 и q_2 — заряды диполей, Кл; r — расстояние между зарядами, м; ϵ — диэлектрическая проницаемость этанола; ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Кл²/м²Н.

При расчете параметров взаимодействия молекулы этанола с поверхностью поры полагаем, что ось спиртового диполя ориентирована перпендикулярно к этой поверхности. Поскольку ковалентный радиус водорода составляет $r_k = 0,30 \text{ \AA}$ [9], величина точечного заряда на поверхности поры, с которым взаимодействует диполь, определяется формулой (2):

$$q = \pi r_k^2 \sigma \quad (2)$$

Ковалентные радиусы кислорода и водорода учитываются и при расчете диполь-дипольных взаимодействий молекул этанола.

Расстояние между молекулой спирта и поверхностью поры, а также между взаимодействующими молекулами этанола принимаем равным $2,74 \text{ \AA}$, что соответствует средней длине водородной связи $O \cdots H \cdots O$ для спиртов [9].

Поскольку радиус пор (18 и 20 нм) существенно больше размеров молекул этанола, то при их взаимо-

действии с поверхностью поры кривизну последней не учитываем. Напряженность электростатического поля вблизи заряженной поверхности поры определяется уравнением [10]:

$$U = \sigma/\epsilon_0\epsilon \quad (3)$$

а энергия дипольной молекулы этанола в однородном электрическом поле U выражением:

$$E_{\text{ПВ-дип.}} = -\mu U \quad (4)$$

При расчете энергий ассоциированных за счет кулоновских сил молекул этанола ($n = 2$), полагаем, что оси диполей располагаются на одной прямой. Рассмотрим дипольные молекулы спирта как систему неподвижных зарядов $q_1 \dots q_4$, тогда энергия этой системы может быть представлена в виде суммы:

$$E_{\text{эт.-эт.}} = 0,5 \sum_{i=1}^n \varphi_i q_i \quad (5)$$

в которой:

$$\varphi_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (6)$$

где φ_i — потенциал в точке расположения заряда q_i , созданный всеми другими зарядами, мН/Кл; r_{ij} — расстояние между зарядами q_i и q_j , м.

В таблице приведены результаты расчетов сил и энергий взаимодействия молекул этанола со стенкой поры и между собой. Видно, что, в первом случае,

Таблица

Характеристика электростатического взаимодействия и энергии молекул этанола при течении через исходную и модифицированную пироуглеродом мембраны

Тип взаимодействия	Исходная мембрана	Модифицированная пироуглеродом мембрана
U , н/Кл	$-4,48 \cdot 10^6$	$-8,52 \cdot 10^5$
$F_{\text{ПВ-дип.}}$, Н по (2)	$6,41 \cdot 10^{-16}$	$1,22 \cdot 10^{-16}$
$F_{\text{эт.-эт.}}$, Н, по (2)	$9,24 \cdot 10^{-12}$	$9,24 \cdot 10^{-12}$
$E_{\text{ПВ-дип.}}$, кДж/моль	0,015	0,0029
$E_{\text{эт.-эт.}}$, кДж/моль	4,16	4,16
E_{O-H-O} , кДж/моль	22,3	22,3

электростатическое взаимодействие является очень слабым, и его не следует учитывать при анализе течения спирта через мембрану с оксидным составом поровой поверхности.

Сила электростатического диполь-дипольного взаимодействия молекул этанола между собой на 4 порядка выше, чем со стенкой поры, а их энергия (4,16 кДж/моль) достигает энергии слабых водородных связей. Однако энергия водородной связи молекул спирта с электроотрицательными атомами кислорода составляет 22,3 кДж/моль [9].

Следовательно, в жидкой фазе молекулы этанола находятся в виде ассоциатов, образованных водородными связями. Для того чтобы образовывать устойчивые адсорбционные слои и влиять на коэффициент ГДП, взаимодействие этих молекул со стенкой поры должно иметь близкую энергетику. Поэтому очевидно, что молекулы спирта адсорбируются на стенках пор за счет образования водородных связей $O \cdots H \cdots O$, при разрыве которых коэффициент ГДП повышается (рис. 4а). Необходимо отметить, что наблюдаемые изменения коэффициентов ГДП для исходной мембраны являются значимыми величинами [11].

При относительно низких температурах измерения коэффициенты ГДП для неполярных молекул декана ($\mu = 0$) практически одинаковы как для исходной, так и для модифицированной мембран (рис. 4), что вполне закономерно. Однако, ожидаемое при повышении температуры уменьшение коэффициента ГДП, связанное с нарушением параллельной ориентации линейных молекул декана, наблюдается только у исходной мембраны, а у модифицированной ГДП практически не изменяется. Если учесть, как отмечалось ранее, что исходная и модифицированная мембраны имеют аналогичную пористую структуру, то напрашивается вывод, что модификация поверхности поровых каналов нанокристаллитами пироуглерода придает этой поверхности некие специфические свойства, связанные со структурой и строением этих кристаллитов.

Можно предположить, что это связано с влиянием наноразмерности кристаллитов пироуглерода, нанесенных на поверхность поровых каналов. Для использованной в работе мембраны $L_c \sim 5-6$ нм. Возможно, найденный эффект объясняется характерной для наноматериалов избыточной свободной энергией, обусловленной обилием поверхностей раздела (межкристаллитные границы, тройные стыки и т.п.). Наличие этой энергии может препятствовать нарушению па-

раллельной ориентации линейных молекул декана относительно стенки поры в пристеночном слое.

Известно, что при мембранном разделении смесей главной проблемой процесса является быстрая потеря производительности мембранных модулей, связанная с формированием на стенках пор устойчивых адсорбционных слоев. Одним из эффективных способов решения этой проблемы является модификация поверхности поровых каналов кристаллитами пироуглерода. Можно ожидать, что такая процедура, во-первых, существенно повышает проницаемость мембран при низких температурах эксплуатации, когда устойчивость адсорбционных слоев максимальна. Во-вторых, возможно существенное увеличение срока пробега мембран и мембранных модулей без регенерации, обусловленной потерей производительности. И наконец, условия регенерации модифицированных углеродом мембран должны быть более мягкими, не затрагивающими пористую структуру мембран, как в случае их обработки перегретым водяным паром, отжиге и пр.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-08-33350).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2179064, 2002.
2. Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др. Ж. физ. химии, 2004, т. 78, № 9, с. 1659–1664.
3. Школьников Е.И., Волков В.В. Докл. АН, 2001, т. 378, № 4, с. 507–511.
4. Патент РФ № 2141642, 1999.
5. Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др. Ж. физ. химии, 2004, т. 78, № 5, с. 943–947.
6. Королев Ю.М. Химия тверд. топлива, 1995, № 5, с. 99–111.
7. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. In: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical electronics, Eden prairie MN. Ed. J. Chastain. 1992, 439 p.
8. Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А. и др. Коллоид. ж., 2003, т. 65, с. 129–131.
9. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974, 991 с.
10. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики. Киев: Наукова думка, 1989, 862 с.
11. Родионова И.А., Школьников Е.И., Волков В.В. Коллоид. ж., (в печати).