
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2020 г. А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Л. Э. Ермакова¹, И. Н. Анфимова², Т. В. Антропова²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Получены висмутсодержащие композиционные материалы на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС) разных типов. Исследованы их структурные параметры и значения электрокинетического потенциала в растворах 10^{-2} М KNO_3 в диапазоне рН от 1.5 до 8.5. Результаты сопоставлены с аналогичными свойствами матриц, не модифицированных оксидом висмута, а также с зависимостью дзета-потенциала от рН для частиц SiO_2 и для золь синтезированного и промышленного оксида висмута(III). Обнаружено, что модифицирование оксидом висмута(III) более крупнопористых ПС, не содержащих вторичный кремнезем, стекло приводит к отклонению вида зависимостей ζ -рН от зависимостей, характерных для высококремнеземных ПС и частиц SiO_2 .

Ключевые слова: висмутсодержащие материалы, пористое стекло, кварцoidное стекло, электрокинетический потенциал

DOI: 10.31857/S0132665120030117

ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные нанопористые стекла – продукты сквозного химического травления двухфазных щелочноборосиликатных стекол, находят в настоящее время все больше областей применения и являются объектами всестороннего исследования [1, 2]. Благодаря наличию регулируемых структурных параметров пор нанометрового диапазона и таких свойств, как высокая реакционная способность поверхности, термическая и химическая стабильность, относительно низкая стоимость и др., стеклообразные материалы с развитой поровой структурой активно используются в качестве матриц для получения наноструктурированных композиционных материалов с различными функциональными свойствами, обусловленными свойствами внедренного допанта. Известны способы получения такого рода композитов на основе пористых стекол, модифицированных оксидом алюминия и оксидом титана [3], наночастицами галлия [4], гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [5], оксидами и сульфидами олова и цинка [6–8], галогенидами серебра [9, 10], а также различными сегнетоэлектриками [11–13], включая пористые стекла (ПС), содержащие магнетит (Fe_3O_4) [14, 15].

Особый интерес представляет использование ПС для получения новых висмутсодержащих композиционных материалов (ВКМ), которые обладают люминесценцией

в широком спектральном диапазоне от видимой до ИК-области, что делает их перспективными для применения в волоконно-оптических технологиях [16, 17]. В основе способа получения таких материалов лежит пропитка ПС-матриц нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ из водного солевого раствора с последующей специальной тепловой обработкой импрегнированных матриц для формирования висмутовых активных центров (ВАЦ) [18]. Преимущество данного способа обусловлено тем, что ПС является той перспективной средой, в которой можно эффективно контролировать химическое равновесие центров люминесценции в наноразмерных структурах.

Для направленного синтеза ВКМ с регулируемыми ВАЦ необходима информация о взаимосвязи структуры и функциональных характеристик синтезируемых композитов со структурой и коллоидно-химическим состоянием поверхности базовых силикатных нанопористых матриц. В известной литературе сведения о такого рода исследованиях не обнаружены. В настоящей работе были синтезированы новые образцы ВКМ в соответствии с процедурой [18] и исследованы структурные и электрокинетические свойства висмут-содержащих пористых (ВПС) и кварцоидных (спеченных до схлопывания пор) стекол (ВКС) в водных растворах 0.1 М HNO_3 и 10^{-2} М KNO_3 при различных значениях pH. Характеристики ВКМ сопоставлены со структурными параметрами и значениями электрокинетического потенциала пористых стекол, не модифицированных оксидом висмута.

Цель работы – получение наноструктурированных ВКМ и сравнительное исследование коллоидно-химических характеристик параллельных образцов ПС, модифицированных и не модифицированных оксидом висмута(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПС было выбрано натриевоборосиликатное стекло 8В-НТ с двухкаркасной структурой состава (мас. %): $6.74\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 72.59\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ [19]. Для формирования двухкаркасной структуры стекло было подвергнуто изотермической выдержке при 550°C в течение 144 ч. Плотность двухфазного стекла, определенная методом гидростатического взвешивания в воде при 20°C , составила 2.26 г/см^3 .

Для получения пористых стекол образцы двухфазного стекла 8В-НТ в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 1 мм выщелачивали в 3 М растворе HCl или HNO_3 при кипячении в течении 3 ч. После обработки двухфазного стекла 8В-НТ в растворе кислоты полученные микропористые (МИП) (по терминологии С.П. Жданова [20]) образцы промывали в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 5 сут, а затем сушили при 120°C в течение 1 ч. После этого часть МИП стекол была обработана 0.5 М раствором KOH при 20°C в течение 4 ч с последующей промывкой в дистиллированной воде при комнатной температуре и сушкой в сушильном шкафу при 120°C . В результате были получены макропористые (МАП) стекла (по терминологии С.П. Жданов [20]).

Сначала определяли структурные параметры (общая пористость, коэффициент структурного сопротивления, коэффициент извилистости) полученных ПС разных типов. Затем часть ПС-матриц пропитывали в 0.5 М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, приготовленном на основе 2 М раствора HNO_3 , другую часть матриц – в 2 М растворе HNO_3 в течение 1 или 3 сут (одно- или трехстадийная обработка) с промежуточной сушкой при 50°C . После пропитки растворами электролитов образцы подвергали тепловой обработке с соблюдением температурно-временного режима [18] до температуры $T = 650^\circ\text{C}$, в результате чего в поровом пространстве образцов ПС, содержащих нитрат висмута (ВПС), происходило его разложение до оксида висмута(III). После повторного измере-

ния структурных характеристик на термообработанных пористых образцах — базовых или модифицированных оксидом висмута — образцы были дополнительно термообработаны при $T = 870^\circ\text{C}$ до смыкания пор с сохранением, в случае висмутосодержащих стекол, образовавшихся наноразмерных структур. Были получены образцы кварцойдных стекол (КС) и висмутосодержащих кварцойдных стекол (ВКС).

Изучение морфологии поверхности ПС было проведено с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Съемка была выполнена на приборе Zeiss Merlin.

Определение общей пористости ПС (W) проводили весовым методом. Для этого образец ПС высушивали до постоянного веса при температуре 120°C и взвешивали в сухом виде. Затем диск помещали на сутки в бидистиллированную воду с удельной электропроводностью $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и взвешивали не менее 5 раз для нахождения среднего значения веса влагонасыщенного образца. Величину W рассчитывали по уравнению:

$$W = \frac{(P_{\text{вл}} - P_{\text{сух}})}{(P_{\text{вл}} - P_{\text{сух}}) + (P_{\text{сух}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{ст}})}, \quad (1)$$

где $P_{\text{вл}}$, $P_{\text{сух}}$ — вес влагонасыщенного и сухого пористого стекла соответственно, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, $\rho_{\text{ст}}$ — плотность кремнеземного скелета стекла.

Определение массы сухих и влагонасыщенных образцов проводили на весах Mettler Toledo Al 204. Погрешность определения значений W не превышала $\pm 2\%$.

После измерений объемной пористости образцы приводили в равновесие с 0.1 М раствором HNO_3 и измеряли удельную электропроводность мембран $\kappa_{\text{М}}$ разностным методом при 20°C (температуру задавали и поддерживали с помощью термостата LOIPLT-111), используя измеритель иммитанса E7-21 на переменном токе с частотой 1000 Гц. Погрешность определения величин $\kappa_{\text{М}}$ составляла $\pm (2-3)\%$. Поскольку при концентрациях растворов электролитов $C \geq 0.1 \text{ М}$ вкладом ионов двойного электрического слоя (ДЭС) в электропроводность поровой жидкости слабозаряженных мембран, к которым относятся и пористые стекла, можно пренебречь, из величин $\kappa_{\text{М}}$ были найдены коэффициенты структурного сопротивления β , которые отражают вклад непроводящего скелета мембран в их удельную электропроводность, по уравнению:

$$\beta = (\kappa_{\text{V}} / \kappa_{\text{М}})_{C=0.1\text{M}}, \quad (2)$$

где κ_{V} — удельная электропроводность свободного раствора. Погрешность определения величин β не превышала $\pm (2-5)\%$. Значения β были использованы для оценки коэффициентов извилистости поровых каналов K . Коэффициенты извилистости для исследуемых матриц рассчитывали в рамках модели цилиндрических пор по уравнению [21]:

$$K^2 = W\beta. \quad (3)$$

После пропитки образцов в растворе нитрата висмута(III) или HNO_3 и термообработки до $T = 650^\circ\text{C}$, образцы с одно- или трехстадийной обработкой снова опускали на сутки в децимолярный раствор азотной кислоты для последующего определения конечных величин объемной пористости, удельной электропроводности мембран, коэффициента структурного сопротивления и коэффициента извилистости пор.

Содержание висмута в висмутосодержащих пористых стеклах было исследовано методами рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (Energy Dispersive X-Rays Spectrometer Oxford Instruments INCAx-act) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Shimadzu EDX-800P). Ме-

Таблица 1. Состав и параметры структуры пористых стекол

| Пористое стекло | Состав по анализу, мас. % | | | | | Пористость $W/\text{см}^3/\text{см}^3$, (%) | Кажущаяся плотность ρ , г/см ³ | Удельная поверхность пор $S_{\text{уд.}}$, м ² /г | Средний диаметр пор D , нм |
|-----------------|---------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|--|---|------------------------------|
| | SiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | | | | |
| МИП | 97.11 | 0.42 | 0.07 (следы) | 2.29 | 0.11 | 0.29 (29) | 1.6692 | 164 | 3 |
| МАП | 94.51 | 0.66 | 0.50 | 4.21 | 0.12 | 0.59 (59) | 1.0140 | 73 | 25 |

тодом ЭДС также было исследовано распределение висмута по толщине МАП мембраны, пропитанной в растворе нитрата висмута в течение 72 ч (трехстадийная обработка).

Для изучения электрокинетических свойств использовали образцы ПС, модифицированные и немодифицированные оксидом висмута, спеченные до схлопывания пор при $T = 870^\circ\text{C}$. Образцы КС и ВКС перетирали в агатовой ступке и навески стекла (0.01 г) помещали в колбы, заполненные 40 мл 10^{-2} М раствора KNO_3 . Определенное значение рН в суспензиях задавали с помощью растворов 2 М или 0.1 М HNO_3 и 0.01 М КОН. Измерения электрофоретической подвижности (U_e) частиц КС и ВКС выполняли методом лазерного доплеровского электрофореза (Zetasizer Nano ZS, Malvern). Для каждой из концентраций фонового электролита проводили несколько серий измерений, и полученные результаты усредняли. Для оценки полноты модифицирования ПС-матриц оксидом висмута также было проведено определение электрокинетического потенциала синтезированного и промышленного оксида висмута в 10^{-2} М растворе KNO_3 . Синтезированный оксид висмута был получен в результате термического разложения 0.5 М раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на основе 2 М раствора HNO_3 путем нагревания до $T = 650^\circ\text{C}$ в муфельной печи в полном соответствии с режимом термообработки ПС, пропитанных раствором нитрата висмута. Следует отметить, что по данным рентгенофазового анализа в обоих образцах обнаружена одна и та же моноклинная модификация оксида висмута (PCPDFwin, 76-1730).

Для приготовления зольей Bi_2O_3 навески (2 г) синтезированного и промышленного оксида висмута, предварительно перетертого в агатовой ступке, помещали в стеклянные стаканы и добавляли по 200 мл деионизованной воды, после чего стаканы помещали на диспергирующую ультразвуковую установку (ванна ультразвуковая УЗВ-7/100-ТНМ) на 4, 5 ч с частотой модуляции 150 Гц. Для исследования в колбы отбирали 20 мл золя и 20 мл 2×10^{-2} М раствора KNO_3 и добавляли HNO_3 или КОН для задания определенного значения рН суспензии.

Измерения рН растворов проводили с помощью рН-метра Seven S-80K Mettler Toledo. Растворы электролитов готовили с использованием стандарт-титров и реактивов марки “ос. ч.” с использованием деионизованной воды (установка для получения очищенной воды УВОИ-“М-Ф”, $\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6}$ Ом⁻¹ см⁻¹).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены сведения о химическом составе и параметрах структуры порового пространства изученных пористых стекол [19, 22, 23].

На рис. 1а–в приведены СЭМ изображения фронтальной поверхности исходной ПС-матрицы из МАП стекла, поверхности скола ВПС из МАП стекла после трехста-

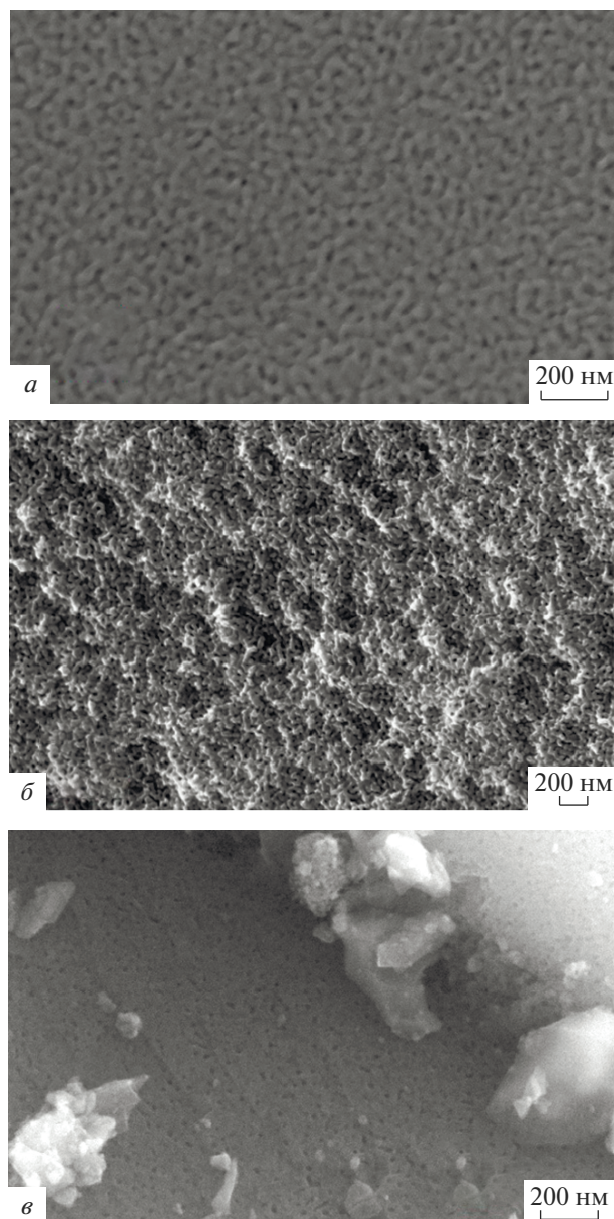


Рис. 1. СЭМ-изображения: поверхности МАП стекла без пропитки [24] (*a*), скола висмутсодержащего МАП стекла с трехстадийной пропиткой и термообработкой при $T = 650^{\circ}\text{C}$ (*b*), поверхности висмутсодержащего кварцовидного стекла на основе МАП стекла с одностадийной пропиткой (*c*).

дийной пропитки азотнокислым раствором нитрата висмута с последующей термообработкой при 650°C и фронтальной поверхности ВКС из МАП стекла ($T = 870^{\circ}\text{C}$) после одностадийной обработки соответственно. Видно, что термообработка ПС при 870°C приводит к практически полному схлопыванию пор.

Таблица 2. Структурные параметры исходных матриц (№ 1, 2 в каждом из типов ПС) и этих же матриц после пропитки растворами и термообработки

| № мб, обработка | d_M , см | β | W | K |
|---|------------|---------|-------|------|
| Одностадийная пропитка электролитом и термообработка | | | | |
| 8В-НТ МИП (3 М HCl)* | | | | |
| 1 | 0.1007 | 28.78 | 0.233 | 2.59 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.1007 | 19.57 | 0.241 | 2.17 |
| 2 | 0.0965 | 28.22 | 0.239 | 2.60 |
| 2 + HNO ₃ + 650°C | 0.0965 | 20.94 | 0.250 | 2.29 |
| 8В-НТ МИП (3 М HNO ₃) | | | | |
| 1 | 0.0996 | 31.20 | 0.236 | 2.71 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.0996 | 22.41 | 0.242 | 2.33 |
| 2 | 0.0971 | 31.00 | 0.230 | 2.67 |
| 2 + HNO ₃ + 650°C | 0.0971 | 23.80 | 0.245 | 2.42 |
| 8В-НТ МАП (3 М HNO ₃ + 0.5 М КОН) | | | | |
| 1 | 0.1013 | 2.68 | 0.585 | 1.25 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.1013 | 2.64 | 0.591 | 1.25 |
| 2 | 0.0980 | 2.76 | 0.586 | 1.27 |
| 2 + HNO ₃ + 650°C | 0.0980 | 2.90 | 0.593 | 1.31 |
| Трехстадийная пропитка электролитом и термообработка | | | | |
| 8В-НТ МИП (3 М HCl) | | | | |
| 1 | 0.091 | 27.78 | 0.243 | 2.60 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.091 | 22.12 | 0.242 | 2.31 |
| 2 | 0.100 | 24.42 | 0.244 | 2.44 |
| 2 + HNO ₃ + 650°C | 0.100 | 22.44 | 0.245 | 2.34 |
| 8В-НТ МИП (3 М HNO ₃) | | | | |
| 1 | 0.0995 | 30.46 | 0.239 | 2.70 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.0995 | 23.74 | 0.244 | 2.41 |
| 2 | 0.0995 | 29.61 | 0.237 | 2.65 |
| 2 + HNO ₃ + 650°C | 0.0995 | 23.67 | 0.247 | 2.42 |
| 8В-НТ МАП (3 М HNO ₃ + 0.5 М КОН) | | | | |
| 1 | 0.097 | 2.82 | 0.548 | 1.24 |
| 1 + Bi(NO ₃) ₃ + 650°C | 0.097 | 2.96 | 0.518 | 1.24 |

* Маркировка мембран соответствует условиям получения пористых стекол.

Результаты измерения и расчета величин W , β и K пористых стекол до и после пропитки растворами электролитов представлены в табл. 2. Результаты расчета коэффициентов β и K показывают, что нахождение МИП и МАП матриц в течение 1 или 3 сут в сильно концентрированных растворах электролитов и последующая термообработка при 650°C приводит к существенному уменьшению величин β (на ~24%) и к незначительному изменению величин K для МИП стекол, тогда как данные параметры для МАП стекол практически не меняются. Наблюдавшиеся закономерности могут быть связаны с изменением структуры вторичного кремнезема, содержащегося в поровом пространстве МИП стекол, и его практически полным отсутствием в МАП стеклах.

Таблица 3. Относительное содержание висмута в образцах пористого стекла

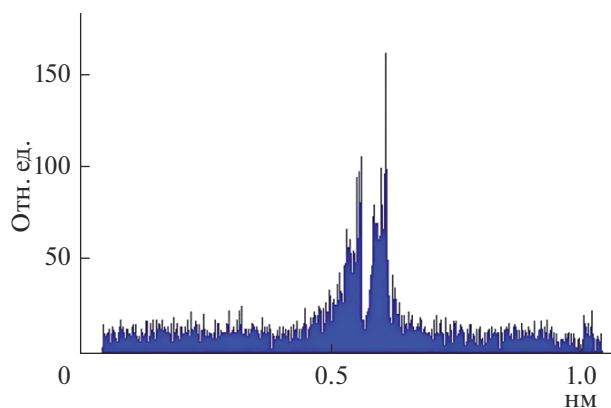
| Содержание висмута | Мембраны | | | | | |
|--------------------|--------------------------|--|----------------|--------------------------|--|----------------|
| | МИП (3 М HCl) – 1 стадия | МИП (3 М HNO ₃) – 1 стадия | МАП – 1 стадия | МИП (3 М HCl) – 3 стадии | МИП (3 М HNO ₃) – 3 стадии | МАП – 3 стадии |
| Атомные % | – | 0.06 | 0.28 | 0.05* | 0.11 | 0.35* |
| Массовые % | – | 0.56 | 2.54 | 0.41* | 1.01 | 3.14* |

* Методом РФА.

Присутствие Bi_2O_3 в поровом пространстве матриц не влияет на характер изменения величин β и K в результате термообработки.

Результаты измерений объемной пористости ПС показывают, что пропитка раствором электролита и термическая обработка ПС при 650°C приводят к незначительному росту величин W для всех исследованных образцов, кроме МАП стекла с трехстадийной обработкой раствором нитрата висмута. Наблюдаемые изменения могут быть связаны с уплотнением структуры вторичного кремнезема в пространстве МИП стекол и с образованием агломератов частиц оксида висмута в поровом пространстве МАП стекол.

В табл. 3 представлены значения относительного содержания висмута в МИП и МАП стеклах, модифицированных оксидом висмута(III), по данным ЭДС и РФА. Видно, что увеличение времени пропитки с 24 ч до 74 ч приводит к увеличению относительного содержания висмута как в микро-, так и в макропористых образцах, что согласуется с данными [16], полученными при пропитке ПС-матриц в виде пластин большей толщины. Рис. 2 демонстрирует распределение висмута по толщине образца ВПС МАП с трехстадийной пропиткой и термообработкой при 650°C . Висмут находится преимущественно на полутолщине образца, в отличие от более толстых образцов в форме пластин [25].

**Рис. 2.** EDX-изображение распределения висмута по толщине висмутсодержащего макропористого стекла с трехстадийной пропиткой и термообработкой при $T = 650^\circ\text{C}$.

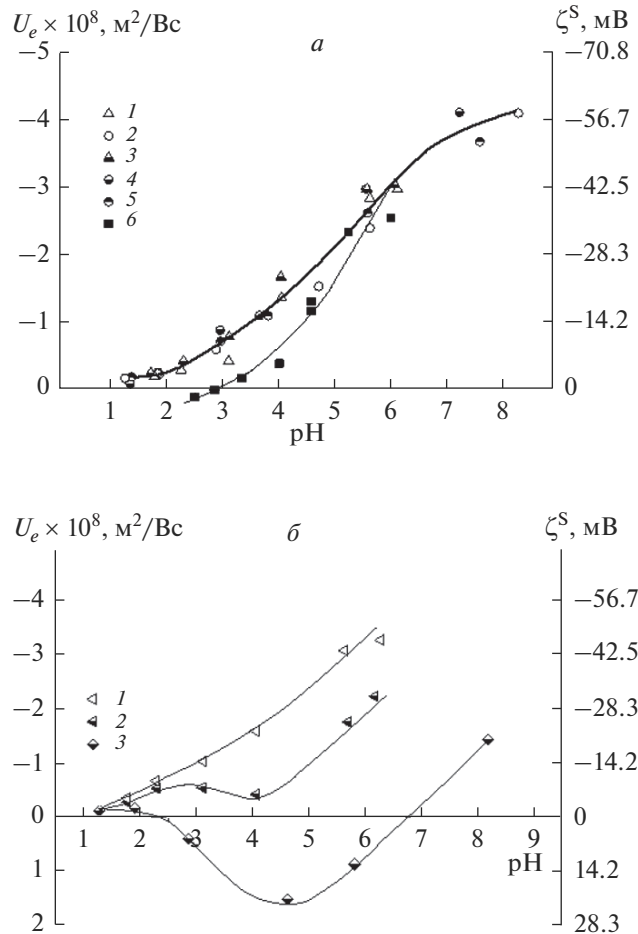


Рис. 3. Зависимость электрофоретической подвижности и дзета потенциала частиц КС и ВКС, полученных на основе МИП стекол (а) или МАП стекол (б), от рН на фоне 10^{-2} М раствора KNO_3 . а – КС из МИП (3М HNO_3), одностадийная пропитка в 2М растворе HNO_3 (1), КС из МИП (3М HNO_3) трехстадийная пропитка в 2 М растворе HNO_3 (2), ВКС из МИП (3М HNO_3) одностадийная пропитка в 0.5 М растворе нитрата висмута (3), ВКС из МИП (3М HNO_3), трехстадийная пропитка в 0.5 М растворе нитрата висмута (4), ВКС из МИП (3 М HCl), трехстадийная пропитка в 0.5 М растворе нитрата висмута (5), монодисперсные частицы SiO_2 с радиусом 0.56 мкм [26] (6); б – КС из МАП, одностадийная пропитка в 2М растворе HNO_3 (1), ВКС из МАП одностадийная пропитка в 0.5М растворе нитрата висмута (2), ВКС из МАП; трехстадийная пропитка в 0.5М растворе нитрата висмута (3).

Электрокинетический потенциал (ζ^S) был рассчитан из значений электрофоретической подвижности U_e , определенной методом лазерного доплеровского электрофореза по уравнению Гельмгольца–Смолуховского:

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} U_e, \quad (4)$$

где η – вязкость среды, ϵ и ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость среды и вакуума

На рис. 3а представлены зависимости электрофоретической подвижности и дзета потенциала частиц КС и ВКС на основе МИП стекол и монодисперсных (0.56 мкм) частиц SiO_2 от рН на фоне 10^{-2} М раствора KNO_3 [26]. Видно, что значения U_e и ζ^S -потенциала ВКС, полученных путем одно- или трехстадийной пропитки МИП стекол в растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, совпадают со значениями для КС, выдержанных в растворах HNO_3 . Таким образом, присутствие около 0.5–1.0 мас. % висмута в ПС-матрицах практически не сказывается на их электрокинетических характеристиках. Сопоставление значений электрокинетического потенциала КС и ВКС со значениями ζ^S -потенциала монодисперсных частиц оксида кремния (кривая б) показало, что абсолютные величины ζ^S -потенциала частиц SiO_2 при рН < 5 меньше, чем для частиц кварцовидных стекол различного состава. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) SiO_2 наблюдается при рН 2.85, тогда как для кварцовидных стекол в исследованном интервале рН положительной области ζ^S -потенциала не выявлено. При рН 5–6 электрокинетические потенциалы частиц кварцовидных стекол и кремнеземных частиц близки между собой.

Зависимости электрокинетических характеристик частиц КС и ВКС, полученных на основе более крупнопористых МАП стекол (табл. 1), от рН на фоне 10^{-2} М раствора KNO_3 представлены на рис. 3б. Для спеченных МАП стекол, модифицированных оксидом висмута(III), наблюдается отклонение зависимости ζ^S -рН от типичной зависимости для высокоремнеземных ПС-матриц. Электрокинетический потенциал ВКС с одностадийной пропиткой возрастает по абсолютной величине в области рН от 1.2 до 3, затем наблюдается его уменьшение до -5.5 мВ, а, начиная с рН 4, снова наблюдается рост величины ζ^S -потенциала. При увеличении времени пропитки МАП матриц растворами нитрата висмута от 24 до 72 ч и, соответственно, при увеличении относительного содержания висмута от 2.5 до 3.1 мас. %, наблюдается появление положительной области электрокинетического потенциала в интервале рН 2.3–6.7.

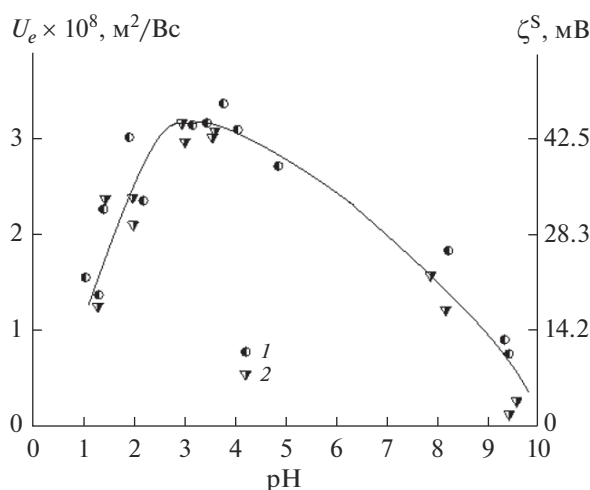


Рис. 4. Зависимость электрофоретической подвижности и дзета потенциала синтезированного (1) и промышленного (2) оксида висмута от рН на фоне 10^{-2} М раствора KNO_3 .

Естественно предположить, что присутствие висмута в ПС-матрице будет оказывать влияние на характер зависимости ζ^S -рН. При этом различие вида зависимостей ζ^S -рН образцов ВКС, которые получены на основе МИП и МАП стекол (рис. 3а, б), может быть связано с различным содержанием висмута в них (табл. 3). На рис. 4 приведена зависимость электрофоретической подвижности и дзета потенциала синтезированного и промышленного оксида висмута от рН на фоне 10^{-2} М раствора KNO_3 . Значения электрокинетических характеристик в обоих случаях близки между собой и положительны во всей исследованной области рН. Наблюдающийся характер зависимости U_e -рН свидетельствует о том, что ИЭТ исследованных образцов оксида висмута лежит в щелочной области рН (при рН > 9.5). Резкое уменьшение величин U_e и ζ^S -потенциала при рН < 3, по-видимому, связано с увеличением ионной силы раствора, что приводит к уменьшению значений дзета-потенциала вследствие сжатия диффузной части ДЭС. Из рис. 4 видно, что в области рН 2.3–6.7, для которой характерно появление положительной области электрокинетического потенциала ВКС (рис. 3б), электрокинетический потенциал оксида висмута(III) меняется от 41 до 30 мВ. В области рН 6.7–8, соответствующей уменьшению положительного значения электрокинетического потенциала оксида висмута от 30 до 21 (рис. 4), значения ζ^S -потенциала ВКС (рис. 3б) проходят через вторую изоэлектрическую точку и при рН > 6.7 снова становятся отрицательными. В случае ВКС на основе МИП стекол (рис. 3а) содержание висмута в них невелико (по сравнению с МАП стеклами) и не оказывает существенного влияния на вид зависимости ζ^S -рН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были получены высококремнеземные пористые стекла двух типов и висмутсодержащие стеклообразные композиционные материалы на их основе. Проведено исследование и сопоставление структурных характеристик и электрокинетического потенциала стекол различного состава на фоне сантимолярного раствора нитрата калия в широкой области рН. Показано, что с ростом размера пор, пористости образцов ПС и при увеличении длительности их пропитки 0.5 М раствором нитрата висмута, относительное содержание висмута в композитах возрастает. Модифицирование МИП стекол оксидом висмута (содержание оксида висмута менее 0.5 мас. %) не влияет на их электрокинетические характеристики, в отличие от ВКС, полученных на основе МАП стекол. Увеличение времени пропитки МАП стекол раствором нитрата висмута от 24 до 72 ч и, соответственно, увеличение содержания оксида висмута в нанокompозите до 2.5–3 мас. % приводит к появлению положительной области электрокинетического потенциала частиц ВКС. Значения электрокинетического потенциала промышленного оксида висмута и Bi_2O_3 , полученного путем термолиза нитрата висмута в лабораторных условиях, на фоне сантимолярного раствора нитрата калия близки между собой и положительны во всей исследованной области рН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206). Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015). Авторы благодарят М.А. Гирсову за помощь в проведении термической обработки композитов и И.Г. Полякову за рентгенофазовый анализ оксидов висмута. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии” и “Методы анализа состава вещества”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. "ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии" / Под общ. ред. акад. Шевченко В.Я. СПб.: Арт.-Экс-пресс, 2016. С. 117–137.
2. Inayat A., Reinhardt B., Herwig J., Küster C., Uhlig H., Krenkel S., Raedlein E., Enke D. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // *New J. Chemistry*. 2016. V. 40. № 5. P. 4095–4114.
3. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Орбели Н.О., Анфимова И.Н. Электрокинетические характеристики исходных и модифицированных частицами оксида титана и алюминия макропористых стекол // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 728–739.
4. Chamaya E.V., Tien C., Wur C.S., Kumzerov Yu.A. Superconductivity of gallium in porous glass // *Phys. C*. 1996. V. 269. P. 313–324.
5. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauthic F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A. Magnetic structure of hematite nanostructured in a porous glass // *Solid State Commun.* 2007. V. 141. P. 178–182.
6. Ke Yang, Shupej Zheng, Xiaobo Jiang, Shaohua Fan, Danping Chen. Luminescence and scintillation of high silica glass containing SnO // *Mater. Lett.* 2017. V. 204. P. 5–7.
7. Сидоров А.И., Нго Дуи Тунг, Нго Ван Ву, Антропова Т.В., Нащекин А.В. Оптические свойства нанокмозитов на основе сульфидов цинка и олова в нанопористом силикатном стекле // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. № 5. С. 841–845.
8. Sidorov A.I., Ngo Dui Tung, Ngo Van Wu, Antropova T.V., Nashchekin A.V., Castro R., Anfimova I.I. Optical and Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Zinc and Tin Oxides in Nanoporous Glass // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 421–428.
9. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Crystal. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
10. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // *J. Luminescence*. 2018. V. 193. P. 29–33.
11. Cizman A., Antropova T., Anfimova I., Drozdova I., Rysiakiewicz-Pasek E., Radoewska E.B., Poprawski R. Size-driven ferroelectric-paraelectric phase transition in TGS nanocomposites // *J. Nanoparticle Research*. 2013. V. 15. № 8. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1807-y>
12. Cizman A., Marcinişzyn T., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Antropova T.V., Poprawski R. Size effects in KDP- porous glass ferroelectric nanocomposites // *Phase Transitions*. 2013. V. 86. № 9. P. 910–916.
13. Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Drozdova I., Polyakova I., Antropova T. Synthesis, structure and properties of mixed KNO_3 – NaNO_3 embedded into nanoporous silica glass // *J. Composites B*. 2016. V. 91. P. 291–295.
14. Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R. Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 447–452.
15. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO_3 solutions // *Colloids and Surfaces A*. 2019. V. 576. P. 91–102.
16. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Антропова Т.В. Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // *Физ. и хим. стекла*. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
17. Дианов Е.М., Янг Л., Исхакова Л.Д., Вельмискин В.В., Пластинин Е.А., Милович Ф.О., Машинский В.М., Фирстов С.В. Использование нанопористых стекол для изготовления активных волоконных световодов, легированных висмутом с высокой концентрацией // *Квантовая электроника*. 2018. Т. 48. № 7. С. 658–661.
18. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; Заявитель и патентообладатель – ИХС РАН; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
19. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // *J. Luminescence*. 2018. V. 193. P. 29–33.
20. Zhdanov S.P. Porous glasses and their structure // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena: Naturwiss. Reihe*. 1987. V. 36. P. 817–830.
21. Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н. Структурные параметры мембран из пористого стекла в водных растворах электролитов, содержащих однозарядные (Na^+ , K^+) и трехзарядные (Fe^{3+}) катионы // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 4. С. 346–360.

22. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.* Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Crystal Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
23. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
24. *Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В.* Адсорбция ионов железа(III) на макропористом стекле // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 1. С. 61–69.
25. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства // *Физ. и хим. стекла*. 2018. Т. 44. № 5. С. 464–472.
26. *Сидорова М.П., Цастров Х. Ермакова Л.Э., Богданова Н.Ф., Смирнов В.М.* Синтез титан-кислородных слоев на монодисперсных частицах оксида кремния и сопоставление электроповерхностных характеристик исходных и модифицированных частиц // *Коллоид. журн.* 1999. Т. 61. № 1. С. 113–118.