

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ 1 : 1-ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ СОЛЕВОМ ФОНЕ© 2022 г. А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Л. Э. Ермакова¹, Т. В. Антропова²¹*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.06.21 г.

После доработки 02.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проведено исследование удельной электропроводности и электрокинетического потенциала пористых стекол, содержащих и не содержащих магнетит в структуре силикатной матрицы, на фоне сантимолярных растворов NaCl и KNO₃ в области pH 2–6. Показано, что наличие магнетита в структуре стекла практически не сказывается на величинах коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов в исследованных системах. Обнаружено, что в кислой области pH для железосодержащих ПС наблюдается снижение удельной электропроводности порового раствора, по сравнению с равновесным электролитом.

Ключевые слова: микропористое и макропористое стекло, коэффициент эффективности, электрокинетический потенциал

DOI: 10.31857/S0132665121060202

В последние десятилетия увеличилось количество работ, посвященных изучению переноса ионов в тонкопористых средах и капиллярных системах, обладающих каналами нанометрового диапазона [1–4]. Процесс переноса ионов в наноканалах играет большую роль при преобразовании и накоплении энергии [5, 6], концентрировании и опреснении жидкостей [7, 8], в наножидкостных схемах [9, 10], биоселективности [11]. Известно, что ионная проводимость во внутреннем пространстве наноразмерных заряженных систем может сильно отличаться от таковой в объеме раствора. Такое поведение объясняется наличием двойного электрического слоя (ДЭС) у заряженной поверхности и большим вкладом такой поверхности по отношению к раствору, находящегося в пространстве наноразмерной системы. Поскольку толщина диффузной части ДЭС, зависящая от природы электролита, pH раствора, состава твердой поверхности и др., сопоставима с радиусом поры или капилляра, то электрокинетические свойства наноструктурированной системы в значительной степени зависят от степени перекрытия ДЭС в канале. Это приводит к интересным и важным явлениям, например, ионная селективность и концентрационная поляризация.

Одними из наиболее важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении канальных наноструктур являются высококремнеземные пористые стекла (ПС) [12, 13], обладающие регулируемой разветвленной системой сквозных пор нанометрового диапазона [14]. В настоящее время большой интерес вызывают композици-

онные материалы, обладающие магнитными или мультиферроидными свойствами [15, 16]. Апробирован и хорошо себя зарекомендовал способ модифицирования ПС-матриц магнетитом [17]. Возможность получения мембран ПС с практически одинаковым химическим составом в широком диапазоне размеров пор дает возможность приготовления модельных систем для изучения влияния дисперсности на электрокинетические характеристики на границе раздела фаз оксид–раствор электролита и транспортные свойства мембраны.

Цель настоящей работы – исследование и сопоставление электрокинетического потенциала и электропроводности пористой силикатной мембраны и мембраны, модифицированной фазой магнетита, в 0.01 М растворах NaCl и KNO₃ при различных значениях pH.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые материалы, полученные из двухфазного натриевоборосиликатного (НБС) стекла 8В-НТ состава (по синтезу, мол. %) $8\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ и железосодержащих НБС стекол. Для получения образцов двухфазных железосодержащих стекол разных варок Fe-4-5,6,7,8 в шихту для варки НБС стекла добавляли оксид железа(III) (9.9–11.2 мол. %) [18, 19]. Для получения микропористых стекол (МИП [20]) двухфазные стекла различного состава (диски толщиной около 1 мм) выщелачивали в 3 М растворе соляной кислоты, отмывали дистиллированной водой и высушивали при 120°C. Макропористое (МАП [20]) стекло, полученное путем обработки МИП образца 0.5 М раствором КОН при 20°C в течение 4 ч, также отмывали дистиллированной водой и сушили при 120°C в течение часа. Далее образцы ПС маркированы в соответствии с условиями их получения.

Для исследованных в данной работе мембран сначала были проведены измерения их структурных характеристик и удельной электропроводности в растворах нитрата калия [18] и хлорида натрия (для макропористой мембраны Fe-4-5-хлорида лантана) [19] в нейтральной области pH в интервале ионных сил растворов $10^{-4} \leq I \leq 0.1$ М и в 0.1 М растворе азотной или соляной кислоты, после чего образцы были отмыты деионизованной водой и высушены при 120°C.

Измерения коллоидно-химических характеристик ПС были продолжены на фоне 10^{-2} М растворов NaCl или KNO₃ в зависимости от pH жидкой фазы. Эти измерения включали определение объемной пористости W весовым методом (весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода $\pm 2\%$) и коэффициентов структурного сопротивления β ($\beta = \kappa_V / \kappa_M$, где κ_V и κ_M , – величины удельной электропроводности свободного раствора и мембраны, измеренные в 0.1 М растворах электролитов, в которых влиянием поверхностной проводимости на электропроводность порового раствора можно пренебречь) для макропористого железосодержащего образца был также определен коэффициент фильтрации G ($G = v/PS\Delta t$, где v – объемная скорость течения жидкости, P – приложенное давление, S – площадь мембраны, t – время) в децимолярном (для исключения влияния электровязкостного эффекта) растворе соли [21].

Для нахождения величин удельной электропроводности мембран κ_M был использован разностный метод [21]. Измерения электропроводности (измеритель иммитанса E7-21) растворов (κ_V) и мембран проводили на переменном токе с частотой 1000 Гц при 20°C (термостат LOIP – LT-111). Погрешность определения величин κ_M не превышала ± 2 –3%. Измерения потенциалов течения E_S проводили с помощью мультиметра Fluke 8846A/Su при внешних давлениях 1–3 атм. Погрешность определения значений E_S для макропористых стекол не превышала 3–5%, для микропористых стекол в области pH < 3 погрешность измерений возрастает до 10–15%, что, тем не менее, практически не сказывается на характере зависимостей электрокинетических потенциалов от pH раствора фоновых электролитов.

После проведения измерений электропроводности и потенциалов течения ПС были отмыты деионизованной водой и высушены. Сухие образцы перетирали в агатовой ступке, полученные пористые частицы использовали для определения удельной поверхности S_0 методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Погрешность метода составляет $\pm 1-2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Найденные экспериментально структурные параметры ПС были использованы для расчета средних радиусов пор r_i :

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}, \tag{1}$$

где ρ_S – плотность кремнеземного скелета, и

$$r_\beta = \sqrt{8G\eta d_M \beta}, \tag{2}$$

где η – вязкость жидкости.

При расчете радиусов пор по уравнению (1) предполагалось, что внешняя поверхность пористых частиц не дает заметного вклада в общую величину S_0 , а величина среднего радиуса пор, найденная по уравнению (2), относится только к сквозным порам, по которым проходит как фильтрация жидкости, так и электрический ток.

Из значений удельной электропроводности мембран были рассчитаны величины коэффициентов эффективности $\alpha = \kappa_M \beta / \kappa_V$, равные отношению удельных электропроводностей порового ($\kappa = \kappa_M \beta$) и свободного растворов. Величины электрокинетических потенциалов в исследованных системах рассчитывали по уравнению:

$$\zeta_\alpha^* = (\eta \kappa E_S / \epsilon \epsilon_0 P) / f(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*). \tag{3}$$

Уравнение (3) – модифицированное уравнение Гельмгольца–Смолуховского, включающее учет электропроводности порового раствора κ и функцию $f(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*)$, учитывающую влияние перекрытия ДЭС на измеряемую величину потенциала течения, $\beta^* = \epsilon^2 \epsilon_0^2 R^2 T^2 k^2 / F^2 \kappa \eta$, $k = [(F^2 \sum_i z_i^2 C_i) / \epsilon \epsilon_0 RT]^{1/2}$ – параметр Дебая, z_i и C_i – заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита [22].

Значения pH растворов электролитов измеряли с помощью pH-метра Seven Multi S47-K Mettler Toledo. Растворы готовили на деионизованной воде ($\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, система очистки воды Аквалаб AL Plus) с использованием стандарт-титров соляной и азотной кислот, хлорида натрия марки “ос. ч.” и нитрата калия марки “х. ч.”.

Структурные параметры исследованных мембран приведены в табл. 1. Для коэффициентов структурного сопротивления указанный интервал величин соответствует началу и концу измерений характеристик мембран. Видно, что в согласии с полученными ранее результатами, для МИП стекол длительное (около 20 сут) нахождение в растворе электролита приводит к уменьшению значений β за счет растворения вторичного кремнезема. Значение коэффициента фильтрации G для макропористой мембраны Fe-4-5 (3 М HCl, 0.5 М KOH) МАП-2 было равно $7.50 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с г}$, что соответствует среднему радиусу пор $r_\beta = 15.4 \text{ нм}$. Различия между величинами r_{S_0} и r_β , как правило, связаны с тем, что средние радиусы пор, найденные из значений удельной поверхности, включают не только сквозные (как в r_β), но и тупиковые поры.

Значения коэффициентов эффективности α , рассчитанные из результатов измерений электропроводности мембран различного состава в 10^{-2} М растворах NaCl и KNO₃, в зависимости от pH среды приведены на рис. 1. Для всех исследованных ПС наблюдается увеличение значений α при переходе от кислой к нейтральной области pH, в первую очередь, вследствие роста абсолютных величин поверхностного заряда

Таблица 1. Структурные параметры пористых стекол [18, 19]

Мембрана*, электролит	d_M , см	W	S_0 , м ² /г	r_{S_0} , нм	β
8В-НТ (3М НСl) МИП-2, KNO ₃	0.092	0.28	163	2.2	17.3–15.5
Fe-4-6 (3М НСl) МИП-2, KNO ₃	0.101	0.22	106*	2.5	27.9–26.6
Fe-4-5 (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl	0.101	0.43	39	18.1	3.9–3.8
Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-1, NaCl	0.099	0.26	134	2.4	40.6–39.0
Fe-4-8 (3 М НСl) МИП, NaCl	0.101	0.24	176	1.6	50.3–48.7

* Параллельный образец.

σ_0 [23], поскольку этот рост сопровождается увеличением количества носителей заряда в поровом растворе, и, следовательно, увеличением его удельной электропроводности. При росте рН внешнего равновесного раствора с постоянной концентрацией соли его удельная электропроводность уменьшается, что также приводит к увеличению значений коэффициентов эффективности.

Анализ полученных результатов показывает, что модифицирование базового стекла 8В-НТ фазой магнетита не сказывается существенно на значениях коэффициента эффективности в исследованном диапазоне составов жидкой фазы, также, как и наблюдалось для аналогичных ПС в более разбавленных растворах в нейтральной области рН [19]. Сопоставление зависимостей α –рН для железосодержащих микропористых мембран в растворах различных электролитов показывает, что при рН < 3 коэффици-

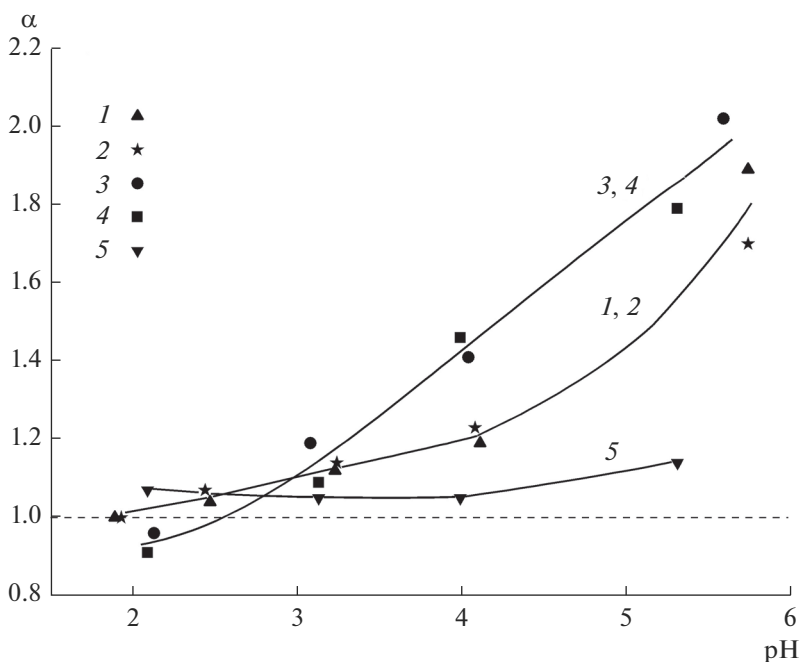


Рис. 1. Зависимости коэффициентов эффективности от рН в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO₃. 1 – 8В-НТ (3М НСl) МИП-2, KNO₃, 2 – Fe-4-6 МИП-2, KNO₃, 3 – Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-1, NaCl, 4 – Fe-4-8 (3 М НСl) МИП, NaCl, 5– Fe-4-5 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl.

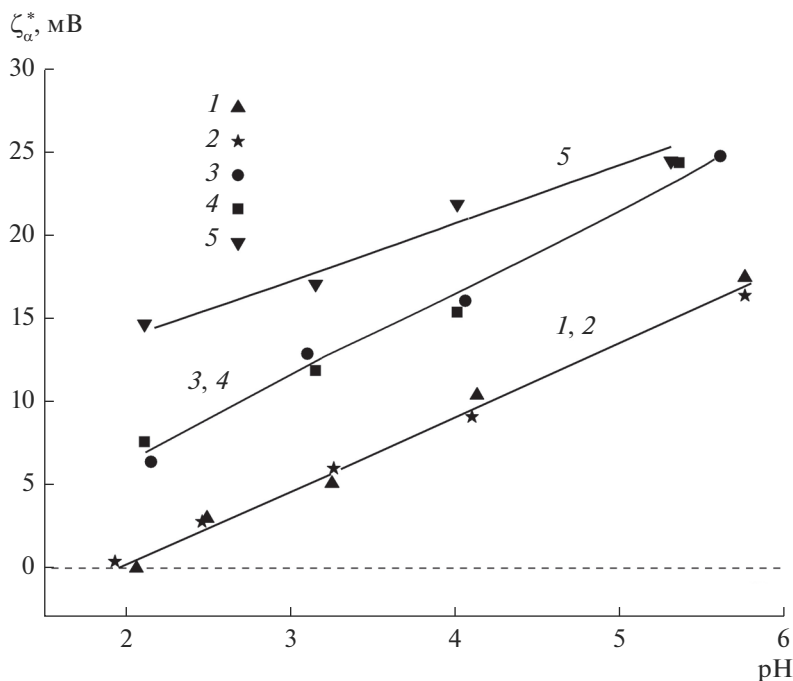


Рис. 2. Зависимости электрокинетического потенциала пористых стекол от pH в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO_3 : 1 – 8В-НТ (3М HCl) МИП-2, KNO_3 ; 2 – Fe-4-6 (3М HCl) МИП-2, KNO_3 ; 3 – Fe-4-7 (3М HCl) МИП-1, NaCl; 4 – Fe-4-8 (3М HCl) МИП, NaCl; 5 – Fe-4-5 (3М HCl + 0.5 М KOH) МАП-2, NaCl.

ент эффективности в растворах NaCl меньше, чем в растворах KNO_3 ; при $\text{pH} > 3$ наблюдается обратная ситуация – α в растворах, содержащих противоионы Na^+ , выше, чем в растворах, содержащих противоионы K^+ . Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с тем, что в кислой области величины $|\sigma_0|$ в присутствии более специфичных противоионов калия несколько больше, чем в индифферентном электролите NaCl. При смещении в нейтральную область pH, вызывающем рост значений $|\sigma_0|$, на величину электропроводности порового раствора все в большей степени начинает оказывать влияние снижение подвижности противоионов в ДЭС (по сравнению со свободным раствором), более существенное для специфически сорбирующихся противоионов K^+ . Следует отметить, что при $\text{pH} < 2.6$ для микропористых мембран Fe-4-7 и Fe-4-8 наблюдается область $\alpha < 1$, то есть удельная электропроводность порового раствора становится меньше, чем равновесного объемного раствора. Это означает, что подвижности катионов H^+ и Na^+ в поровом пространстве этих мембран ниже, чем в свободном растворе.

Результаты расчета электрокинетических потенциалов из измеренных величин потенциалов течения с учетом перекрывания ДЭС и поверхностной проводимости в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO_3 в диапазоне pH 2–6 приведены на рис. 2. Для исследованных мембранных систем наблюдается линейное возрастание величин ζ^*_α -потенциалов с ростом pH растворов, что также, как и увеличение значений α , связано с ростом отрицательного заряда поверхности вследствие увеличения количества отрицательно заряжен-

ных поверхностных групп SiO^- . Модифицирование матрицы микропористого стекла 8В-НТ фазой магнетита практически не сказывается на значениях электрокинетического потенциала, найденного в растворах нитрата калия (рис. 2, зависимости I , 2), что согласуется с полученными ранее результатами [19].

Анализ зависимостей электрокинетического потенциала от рН в одном электролите (NaCl) при постоянном солевом фоне показывает, что при рН < 5.5 наблюдается рост абсолютных значений ζ_a^* -потенциалов при переходе от МИП стеклов Fe-4-7 и Fe-4-8 (для которых величины ζ_a^* оказались практически одинаковыми) к МАП мембране Fe-4-5. Сопоставление величин электрокинетических потенциалов, найденных в растворах, содержащих различные однозарядные противоионы, показывает, что значения $|\zeta_a^*|$ для микропористых мембран, содержащих фазу магнетита, уменьшаются при переходе от хлорида натрия к нитрату калия вследствие выраженной специфичности ионов калия, приводящей к большей степени заполнения штерновского слоя, и, следовательно, к уменьшению абсолютных величин электрокинетического потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00544а.

Часть работы, касающаяся получения образцов исследованных материалов выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят И.Н. Анфимову за помощь в изготовлении образцов пористых стекол различного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H., Alkhadra M.A., Bazant M.Z. Theory of shock electro dialysis I: Water dissociation and electroosmotic vortices // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 589. P. 605–615
2. Tian H., Alkhadra M.A., Bazant M.Z. Theory of shock electro dialysis II: mechanisms of selective ion removal // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 589. P. 616–621
3. Du J., Tao H., Yang J., Lian C., Lin S., Liu H. Understanding electrokinetic thermodynamics in nanochannels // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2021. V. 31. P. 33–41
4. Wenten I.G., Khoiruddin K., Alkhadra M.A., Tian H., Bazant M.Z. Novel ionic separation mechanisms in electrically driven membrane processes // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 284. P. 102269
5. Chabot V., Higgins D., Yu A.P., Xiao X.C., Chen Z.W., Zhang J.J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 1564–1596
6. Liu S., Pu Q., Gao L., Korzeniewski C., Matzke C. From nanochannel-induced proton conduction enhancement to a nanochannel-based fuel cell // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 1389–1393
7. Kim S.J., Ko S.H., Kang K.H., Han J. Direct seawater desalination by ion concentration polarization // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 297–301
8. Lai C.C., Chang C.J., Huang Y.S., Chang W.C., Tseng F.G., Chueh Y.L. Desalination of saline water by nanochannel arrays through manipulation of electrical double layer // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 394–400
9. Hsu W.L., Inglis D.W., Jeong H., Dunstan D.E., Davidson M.R., Goldys E.M., Harvie D.J.E. Stationary chemical gradients for concentration gradient-based separation and focusing in nanofluidic channels // Langmuir. 2014. V. 30. P. 5337–5348
10. Yang C., Hinkle P., Menestrina J., Vlasiouk I.V., Siwy Z.S. Polarization of gold in nanopores leads to ion current rectification // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4152–4158
11. Yadav V., Roy S., Singh P., Khan Z., Jaiswal A. 2D MoS₂-based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing applications // Small. 2019. V. 15. № 1. 1803706
12. Inayat A., Reinhardt B., Herwig J., Küster Ch., Uhlig H., Krenkel Sh., Raedleind E., Enke D. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 4095–4114
13. Hasanuzzaman M., Rafferty A., Sajjia M., Olabi A.-G. Production and Treatment of Porous Glass Materials for Advanced Usage // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016. Elsevier
14. 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.

15. *Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R.* Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics // *Composites: Part B*. 2014. V. 64. P. 16–23.
16. *Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R.* Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 649. P. 447–452
17. Пат. 2540754 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 03 С 23/00, МПК-2011.01 В 82 У 25/00, В 82 У 40/00. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.А., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пиенко О.А., Столяр С.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук № 2013154214/03; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4. 12 с.: ил.
18. *Ermaikova 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 Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 576. P. 91–102.
19. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* Структурные характеристики и электропроводность пористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, лантана и железа(III) // *Коллоидный журн.* 2020. Т. 82. № 3. С. 310–323.
20. *Жданов С.П.* Пористые стекла и их структура // *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe.* 1987. Bd 36. H 5/6. S. 817–830.
21. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г.* Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 5. С. 594–600.
22. *Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N.* Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V. 52. № 1. P. 136–149.
23. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П.* Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 1. С. 8–16.