

УДК 544.774

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ, ЛАНТАНА И ЖЕЛЕЗА(III)

© 2020 г. Л. Э. Ермакова^{1, *}, А. С. Кузнецова¹, Т. В. Антропова², А. В. Волкова¹, И. Н. Анфимова²

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

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

*e-mail: ermakova3182@yandex.ru, l.ermakova@spbu.ru

Поступила в редакцию 22.11.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 19.12.2019 г.

Исследованы структурные характеристики (коэффициент структурного сопротивления, объемная пористость, коэффициент извилистости, средний радиус пор, удельная поверхность) и удельная электропроводность высококремнеземных микро- и макропористых стекол различного состава (не содержащих — базовых и содержащих магнетит) в растворах хлоридов натрия, лантана и железа(III) при постоянной ионной силе. Установлено, что различия в морфологии порового пространства и характеристиках вторичного кремнезема приводят к разной интенсивности изменений структурных параметров микропористых стекол при длительном контакте с растворами электролитов, причем наибольшие изменения во времени происходили в растворах хлорида лантана. В растворах индифферентного электролита состав стекла не влияет на величину коэффициента эффективности. В случае микропористых стекол в растворах, содержащих специфически сорбирующиеся ионы, основное влияние на величину коэффициента эффективности, при прочих равных условиях, оказывает структура содержащегося в порах вторичного кремнезема. Установлено, что в растворах хлорида железа специфичность противоионов в большей степени проявляется в случае базовых пористых стекол.

DOI: 10.31857/S0023291220030039

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям новых материалов — наноструктурированных пористых кремнеземных матриц, содержащих соединения металлов, вызван двумя причинами. Во-первых, это расширяющееся их использование в современных технологиях (оптика, высокочувствительные аналитические методы, мембранные и сорбционные технологии, нано- и микроэлектроника и др. [1–11]). Во-вторых, имеющаяся в настоящее время информация в основном касается способов получения, структуры и физических характеристик таких материалов, а исследования их электроповерхностных свойств на границе с растворами электролитов, определяющих рабочие характеристики материалов в жидких средах, немногочисленны.

Один из способов получения высококремнеземных пористых наноструктурированных композитов заключается в добавлении легирующих компонентов в шихту при варке стекла. Так, до-

бавляя в шихту оксид железа, получают пористые стекла (ПС), содержащие магнетит. Железосодержащие пористые композиты обладают магнитными свойствами и используются в качестве сорбентов, мультиферроиков, компонентов микроэлектронных устройств, элементов сенсоров и т.д. [12–17].

Комплексное изучение структурных и электроповерхностных характеристик нанокомпозитов в зависимости от состава базового стекла и условий получения модифицированного ПС важны также для разработки научных основ направленного синтеза материалов с заданными функциональными характеристиками. Исследования композиционных нанопористых материалов, в том числе материалов с мозаичной поверхностью, представляют интерес и для решения фундаментальных проблем современной коллоидной химии, касающихся понимания структуры двойного электрического слоя (ДЭС) и механизмов транспортных процессов в каналах таких наноструктур.

Таблица 1. Состав, условия термообработки и плотность исследованных монолитных и пористых стекол

Стекло	Состав стекла, мол. %							Условия тепловой обработки		Плотность стекла ρ_G^{20} , г/см ³
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO	T, °C	t, ч	
8В-НТ	6.73	18.28	74.93	0.06	0.00	0.00	0.00	550	144	2.256
Fe 4-5	5.10	13.69	70.05	0.00	0.00	6.26	4.90	550	144	2.503
Fe 4-7	5.27	14.18	70.63	0.00	0.00	5.56	4.36	550	144	2.509
Fe 4-8	5.82	14.20	70.04	0.00	0.00	6.96	2.98	550	144	2.478
8В-НТ МИП	0.48	1.98	97.47	0.07	0.00	0.00	0.00	120	1	2.180
8В-НТ МАП	0.65	3.66	95.30	0.07	0.32	0.00	0.00	120	1	2.154

Ранее нами были исследованы базовые (полученные из натриевоборосиликатного монолитного стекла) и железосодержащие ПС в растворах индифферентного электролита – хлорида натрия [18–20] и в растворах нитрата калия, содержащих специфически сорбирующиеся однозарядные противоions калия [21–23]. Исследования коллоидно-химических характеристик базовых ПС были проведены также в растворах хлорида железа [24].

Целью данной работы является определение и сопоставление структурных параметров и удельной электропроводности базовых и железосодержащих ПС в растворах хлоридов натрия, лантана и железа при одинаковой ионной силе растворов, содержащих различные противоions, что, в свою очередь, обеспечивает постоянство величин приведенной толщины ДЭС и одинаковую степень перекрывания ДЭС в поровых каналах мембран различного состава при близких значениях среднего радиуса пор.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высококремнеземные ПС, содержащие и не содержащие магнетит, были получены из монолитных двухфазных стекол. Базовые микропористые стекла готовили путем сквозного кислотного выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла (состав по условиям синтеза, мол. %: 8 Na₂O, 22 B₂O₃, 70 SiO₂) заводской варки с двухкарасной структурой, которая формируется путем термической обработки при 550°C в течение 144 ч.

В лабораторных условиях заводское стекло заново гомогенизировали (превращали в однофазное путем нагрева при 820°C в течение 15 мин) и снова подвергали термообработке при 550°C в течение 144 ч для достижения фазового равновесия [25]. Железосодержащие стекла Fe-4-5, Fe-4-7 и Fe-4-8 были сварены и термообработаны в лабораторных условиях.

Образцы микропористых (МИП) стекол [26] были получены в виде дисков диаметром 3 см и

толщиной (d_M) около 1 мм путем кислотного выщелачивания (кипчение в течение 3–6 ч в 3 М растворах HCl или HNO₃). Время выщелачивания превышало время смыкания прорабатываемых слоев (и соответственно образования сквозных поровых каналов) примерно в два раза [27]. После выщелачивания образцы отмывали дистиллированной водой и сушили при 120°C (1 ч). Макропористые (МАП) [26] стекла получали путем обработки МИП стекол 0.5 М раствором КОН при 20°C в течение 4 ч. Полученные макропористые стекла также отмывали дистиллированной водой и сушили при 120°C в течение 1 ч. Образцы мембран маркированы в соответствии с исходными монолитными стеклами и условиями получения пористых материалов.

Данные о химическом составе монолитных стекол (по результатам анализ) и базовых ПС, условиях термообработки и плотности исследованных материалов (ρ_G^{20}), найденной гидростатическим взвешиванием в воде при 20°C, приведены в табл. 1. Отметим, что в базовом макропористом образце 8В-НТ обнаружено небольшое количество оксида калия, который отсутствовал в базовых монолитном и микропористом стеклах. Этот факт подтверждает высокую специфичность ионов калия, которые сорбируются МИП стеклом в процессе его щелочной обработки и не полностью удаляются при промывке макропористой мембраны.

Структуру сухих пористых материалов исследовали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с полевым катодом Carl Zeiss Merlin. Для базовых и железосодержащих ПС были также определены величины удельной поверхности S_0 (методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией). Измерения проводили на частицах ПС, полученных растяжением высушенных дисков в агатовой ступке. Погрешность определения значений S_0 составляла ± 1 –2 м²/г.

Величины объемной пористости W для влагонасыщенных образцов микро- и макропористых стекол были найдены весовым методом:

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

где $M_{\text{сух}}$ и $M_{\text{вл}}$ — массы сухого и влагонасыщенного образцов соответственно, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды, ρ_{S} — плотность каркаса пористого стекла. Массу образцов измеряли с помощью весов Mettler Toledo Al 204. Перед взвешиванием влагонасыщенных образцов воду с их поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Погрешность определения значений объемной пористости составляла не более $\pm 2\%$.

Для макропористых мембран были измерены коэффициенты фильтрации $G = v/PSt$ (v — объемная скорость течения жидкости, P — приложенное давление, S — площадь мембраны, t — время) в растворах электролитов с ионной силой $I \geq 0.1$ М ($I = 0.5 \sum_i z_i^2 C_i$ где z_i , C_i — заряды и концентрации ионов электролита), что необходимо для исключения влияния электровязкостного эффекта на значение v .

Величины удельной электропроводности мембран κ_{M} были найдены разностным методом [21, 25] при 20°C (термостат LOIP — LT-111) с помощью измерителя иммитанса E7-21 (переменный ток с частотой 1000 Гц). Погрешность определения величины κ_{M} не превышала 2–3%. Коэффициенты структурного сопротивления $\beta = \kappa_{\text{V}}/\kappa_{\text{M}}$ (κ_{V} — удельная электропроводность свободного раствора) находили из величин удельной электропроводности ПС в растворах электролитов со значениями ионной силы $I = 0.1$ и 0.6 М, в которых влиянием ионов ДЭС на электропроводность поровой жидкости можно пренебречь. При ионной силе $I < 0.1$ М были рассчитаны величины коэффициента эффективности $\alpha = \kappa_{\text{M}}\beta/\kappa_{\text{V}}$, равного отношению удельных электропроводностей порового ($\kappa_{\text{M}}\beta = \kappa$) и свободного (κ_{V}) растворов.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие фазы магнетита в железосодержащих МИП и МАП стеклах Fe-4-5 было ранее подтверждено методом рентгенофазового анализа. Содержание атомов железа в мембранах было найдено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием спектрометра INCAx-act Oxford Instruments и составляло в среднем по объему для свежеприготовленных микро- и макропористых мембран

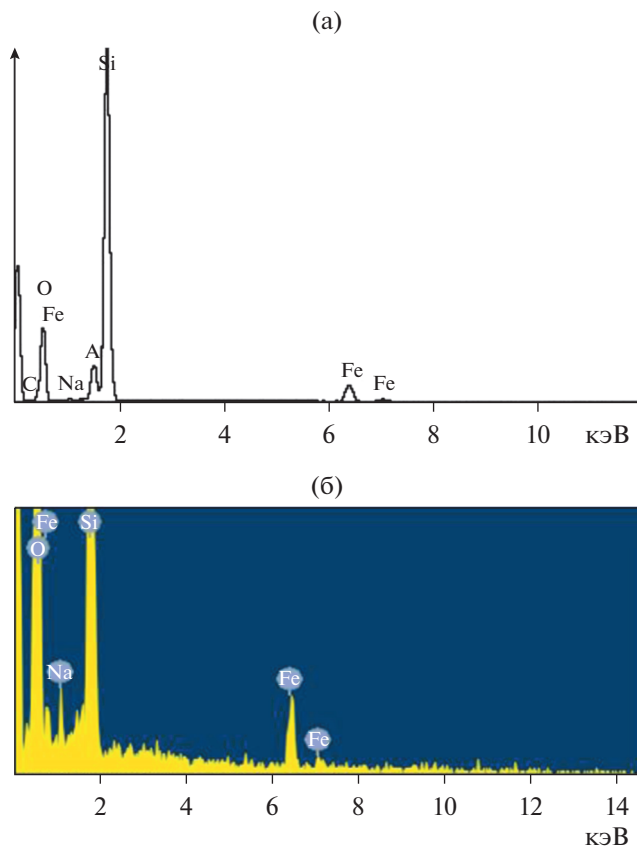


Рис. 1. ЭДС-спектры мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП: (а) до длительного контакта с электролитами, (б) после контакта с растворами FeCl_3 .

Fe-4-5 21.1 ± 1 мас. % и 15.6 мас. % для мембран, длительное время контактировавших с растворами NaCl [19, 20]. Поскольку составы всех монокристаллических железосодержащих стекол близки между собой и условия получения пористых матриц одинаковы, то нами методом ЭДС было оценено содержание атомов железа в поверхностных слоях свежеприготовленной мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП и микро- и макропористых мембран типа Fe-4-7, контактировавших с растворами электролитов. Примеры полученных спектров представлены на рис. 1.

Оказалось, что усредненное по 4 спектрам содержание атомов железа в поверхностном слое свежеприготовленного образца мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП составляет 5.0 мас. % (1.7 ат. %), что свидетельствует об интенсивном вымывании магнетита с поверхности диска в процессе кислотного выщелачивания. После длительного (36 суток) контакта с растворами HCl (0.1 М) и NaCl ($0.1\text{--}10^{-4}$ М) содержание железа на поверхности мембраны уменьшилось и для Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1 составило 1.6 мас. % (0.5 ат. %). Для мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2, в течение 24 сут контактировавшей с растворами HCl

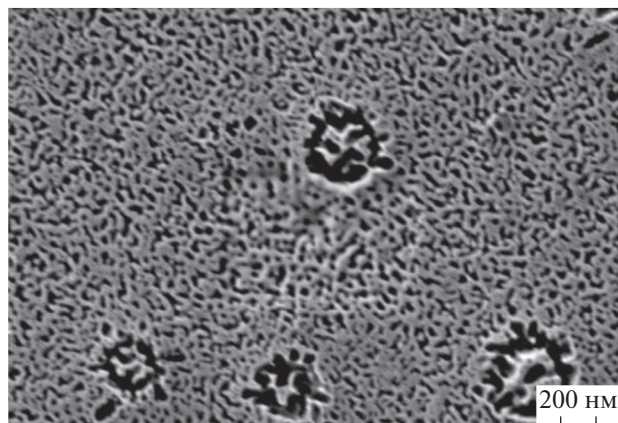


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП до контакта с растворами электролитов.

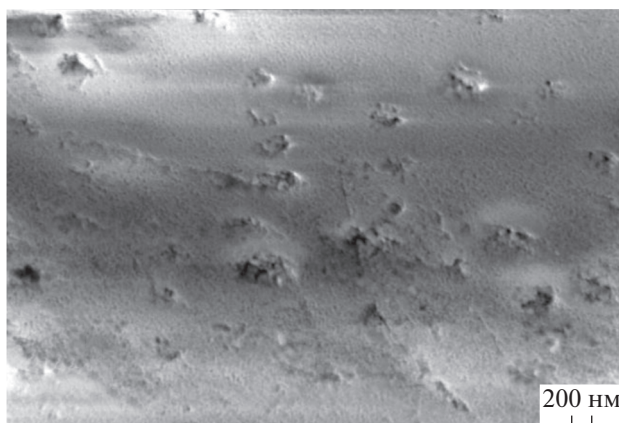


Рис. 3. СЭМ-изображение скола мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1 после контакта с растворами HCl и NaCl.

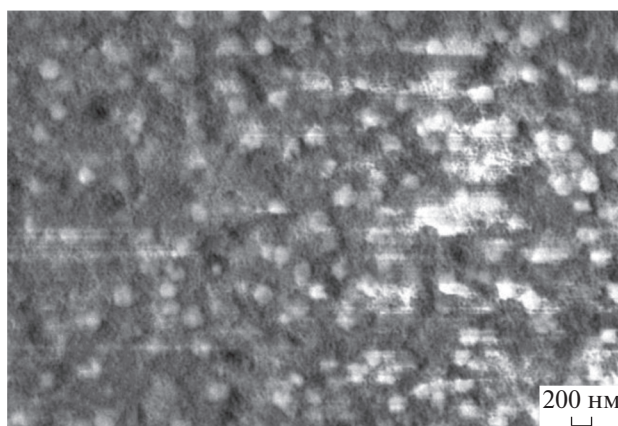


Рис. 4. СЭМ-изображение скола мембраны Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2 после контакта с растворами HCl, LaCl_3 и NaCl.

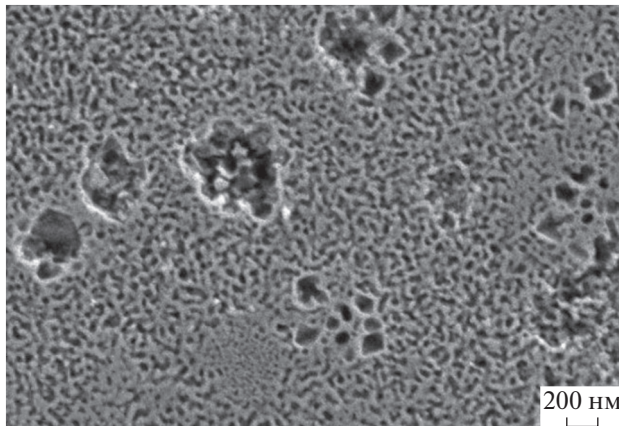


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2 после контакта с растворами HCl и FeCl_3 .

(0.1 М) и FeCl_3 (1.67×10^{-2} – 1.67×10^{-5} моль/л, что по ионной силе растворов совпадает с интервалом 0.1 – 10^{-4} М для 1 : 1-зарядного электролита), содержание железа в поверхностном слое оказалось равным 3.9 мас. % (1.0 ат. %). Для мембраны Fe-4-7 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП, находившейся в тех же условиях, что и микропористый образец, содержание железа оказалось равным 4.6 мас. % (1.5 ат. %). Полученные результаты свидетельствуют о том, что метод ЭДС позволяет правильно оценить состояние (элементный состав) поверхности, поскольку наличие железа в жидкой фазе и должно препятствовать его выходу из поверхностного слоя стекла в раствор.

СЭМ-изображения поверхности и сколов образцов базовых микро- и макропористых стекол 8В-НТ, аналогичных исследованным в данной работе, и свежеполученных образцов МИП

стекло Fe-4-5 приведены в [19, 23, 24, 28]. На рис. 2–6 представлены СЭМ-изображения поверхностей и сколов ПС типа Fe-4-7 до и после длительного контакта с растворами электролитов, а также скола мембраны Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2 после контакта с растворами соляной кислоты и хлоридов лантана и натрия.

Видно, что на поверхности свежеполученного микропористого образца (рис. 2), так же как и на поверхностях микро- и макропористого стекла Fe-4-7 (рис. 5, 6), контактировавших с электролитами, наблюдаются темные области, которые соответствуют расположению агломератов магнетита, растворившихся при выщелачивании или при дальнейшем контакте с растворами 0.1 М соляной кислоты и солей. Полученные результаты согласуются с данными ЭДС для этих же образцов. На СЭМ-изображении скола мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1 после контакта с растворами

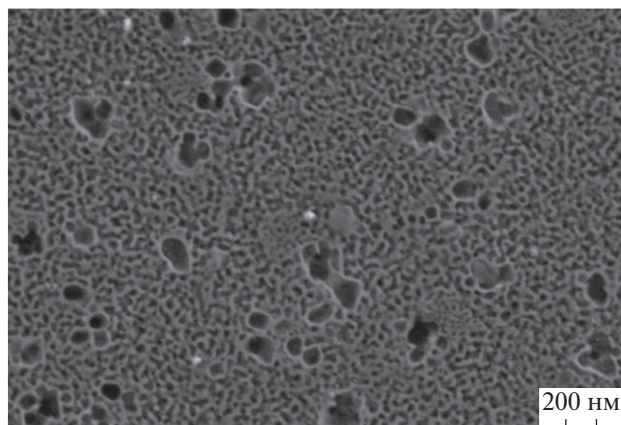


Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности мембраны Fe-4-7 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП после контакта с растворами HCl и FeCl₃.

NaCl (рис. 3) также видны только следы агломератов магнетита, тогда как на СЭМ-изображении скола мембраны Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2 (рис. 4) наблюдаются и светлые сферические области, соответствующие агломератам магнетита, расположенным в толще мембраны.

Структурные характеристики мембран в растворах солей, а также величины удельной поверхности ПС представлены в табл. 2 и на рис. 7–9. Нижний индекс “исх” означает, что величина относится к сухим образцам сразу после их получения при определении S_0 (исходную удельную поверхность определяли на параллельных образцах ПС, а не на тех, на которых далее проводили измерения в различных жидких средах) и мембранам, находившимся двое–трое суток в воде при определении объемной пористости влагонасыщенных образцов. Исходные значения коэффициента фильтрации были измерены одновременно с первыми измерениями коэффициентов структурного сопротивления в растворах солей. Нижний индекс “кон” означает, что параметры ПС (W и G) определяли после проведения всех измерений транспортных характеристик мембран в растворах электролитов. Конечные значения удельной поверхности были измерены на отмытых от электролитов деионизованной водой (с контролем по pH и электропроводности) образцах ПС, которые затем были высушены в течение 1 ч при 120°C.

Анализ полученных результатов показывает, что для всех МИП стекол значения объемной пористости $W_{исх}$ оказались близки между собой и составляли 0.22 ± 0.02 . В случае макропористых мембран введение магнетита в состав ПС привело к уменьшению исходных значений объемной пористости от 0.51 для базового ПС до 0.36–0.41 для разных партий железосодержащих ПС. Для вели-

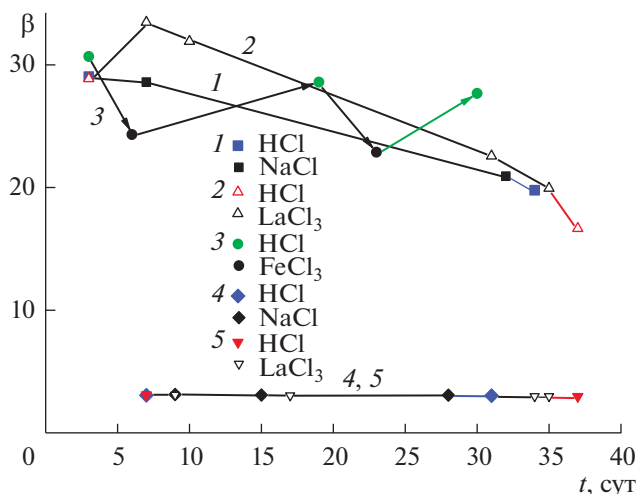


Рис. 7. Зависимости коэффициента структурного сопротивления ПС от времени их контакта с растворами электролитов: 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1, 2 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, 3 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП [24], 4 – 8В-НТ (3 М HNO₃ + 0.5 М КОН) МАП-1, 5 – 8В-НТ (3 М HNO₃ + 0.5 М КОН) МАП-2.

чин объемной пористости мембран наблюдались обычные временные закономерности, связанные с выходом вторичного кремнезема из поровых каналов в раствор для микропористых стекол и небольшим растворением кремнеземного скелета для макропористых. Уменьшение значений W во времени для базовых ПС в растворах хлоридов

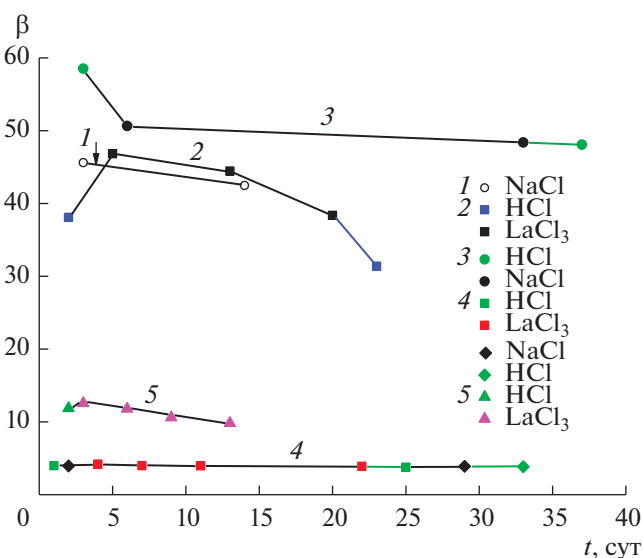


Рис. 8. Зависимости коэффициента структурного сопротивления ПС от времени их контакта с растворами электролитов: 1 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП [19], 2 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, 3 – Fe-4-8 МИП, 4 – Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2, 5 – Fe-4-8 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП.

Таблица 2. Структурные параметры пористых стекол

Мембрана, электролит	d_M , см	$W_{исх}$	$W_{кон}$	$K_{исх}$	$K_{кон}$	$G_{исх} \times 10^{11}$, см ² с/г	$G_{кон} \times 10^{11}$, см ² с/г	$r_{\beta,исх}$, нм	$r_{\beta,кон}$, нм	$S_{0,исх}$, м ² /г	$r_{S_0,исх}$, нм	$S_{0,кон}$, м ² /г	$r_{S_0,кон}$, нм
8В-НТ (3 М НСl) МИП-1, NaCl	0.095	0.24	0.28	2.59	2.41	—	—	—	—	219	1.3	153.5	2.3
8В-НТ (3 М НСl) МИП-2, LaCl ₃	0.099	0.24	0.31	2.81	2.15	—	—	—	—	219	—	122	3.4
8В-НТ (3 М ННО ₃ + 0.5 М КОН) МАП-1, NaCl	0.099	0.51	0.52	1.29	1.27	11.24	11.43	16.4	16.4	48.5	19.7	50	20.2
8В-НТ (3 М ННО ₃ + 0.5 М КОН) МАП-2, LaCl ₃	0.103	0.51	0.53	1.25	1.26	11.01	11.80	16.5	17.0	48.5	—	52.5	19.9
Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, LaCl ₃	0.101	0.23	0.23	3.28	2.97	—	—	—	—	120	2.3	90	3.1
Fe-4-5 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП-2, LaCl ₃	0.101	0.41	—	1.31	1.29	6.84	7.10	14.8	15.0	50	12.9	—	—
Fe-4-5 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП, NaCl	0.101	—	0.43	1.30	1.30	7.10	7.50	15.0	15.3	—	—	39	18.1
Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-1, NaCl	0.099	0.24	0.26	3.20	3.10	—	—	—	—	132	2.2	134	2.4
Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-2, FeCl ₃	0.100	0.20	0.21	3.07	2.89	—	—	—	—	132	1.8	128	2.0
Fe-4-7 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП, FeCl ₃	0.096	0.36	0.37	1.33	1.34	—	3.28	—	11.3	—	—	30	17.1
Fe-4-8 (3 М НСl) МИП, NaCl	0.101	0.22	0.24	3.38	3.39	—	—	—	—	187.5	1.4	176	1.6
Fe-4-8 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП, LaCl ₃	0.099	0.38	0.40	2.11	1.87	—	—	—	—	—	—	42	15.0

натрия и лантана составляло 0.04–0.07, а для макропористых не превышало 0.01–0.02. Для всех железосодержащих пористых стекол изменения объемной пористости во времени не превышали 0.02.

Максимальной исходной удельной поверхностью обладало базовое микропористое стекло 8В-НТ. Для железосодержащих МИП стекол наблюдался достаточно широкий разброс величин $S_{0,исх}$ — от 120 до 187.5 м²/г. Удельная поверхность базового микропористого стекла значительно уменьшилась во времени после контакта с растворами как NaCl, так и LaCl₃. Отметим, что изменение S_0 для МИП стекла 8В-НТ в растворах хлорида лантана оказалось более выраженным, чем в растворах хлорида натрия (удельная поверхность уменьшилась на 44% относительно исходной величины).

Для исследованных партий железосодержащих МИП стекол изменения удельной поверхности во времени имели различный характер. Для ПС Fe-4-5 значения $S_{0,исх}$ в результате контакта с растворами LaCl₃ уменьшились на 25%. В растворах NaCl и FeCl₃ изменения удельной поверхности ПС Fe-4-7, по-видимому, отсутствовали — все значения S_0 , как исходное, так и конечные, найденные для параллельных образцов ПС, различаются между собой на 2–3%. Контакт МИП стекла Fe-4-8 с растворами NaCl привел к небольшому — на 6% от исходной величины — уменьшению S_0 . Полученные результаты свидетельствуют о том, что для мембран обоих составов большее влияние на процессы растворения вторичного кремнезема в порах, приводящие к изменению структурных параметров МИП стекол, оказывали противоионы лантана в нейтральных (рН 5.70 ± 0.15) растворах LaCl₃.

В случае макропористых стекол значения $S_{0,исх}$ удалось определить только для базового ПС и МАП стекла Fe-4-5 (вследствие ограниченного количества объектов исследования). Для этих образцов исходные величины удельной поверхности оказались, в пределах погрешности измерений, практически одинаковыми. Для макропористого стекла 8В-НТ как в растворах хлорида натрия, так и в растворах хлорида лантана, изменений удельной поверхности фактически не наблюдалось — различия величин $S_{0,исх}$ и $S_{0,кон}$ укладываются в разброс значений, характерный для параллельных образцов базовых ПС. Аналогичные результаты были получены и для МИП стекол Fe-4-7. При этом для МАП стекла Fe-4-5, сначала контактировавшего в течение 3 недель с растворами LaCl₃, а затем в течение месяца с растворами NaCl, наблюдалось значительное (на 22%) уменьшение удельной поверхности.

Из величин удельной поверхности были найдены средние радиусы пор всех исследован-

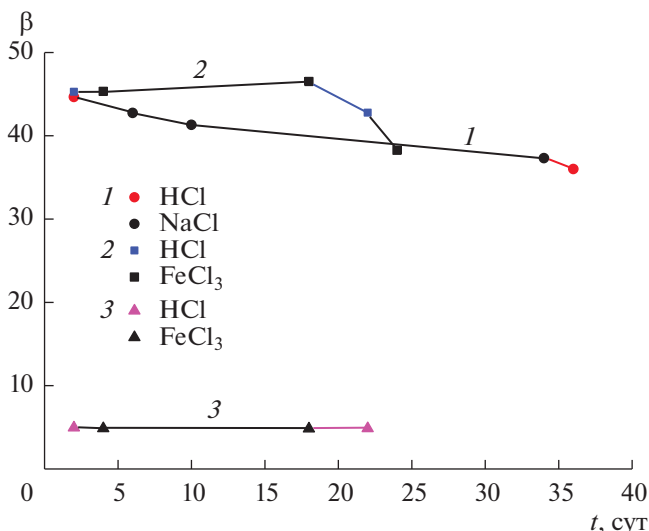


Рис. 9. Зависимости коэффициента структурного сопротивления от времени контакта ПС с растворами электролитов: 1 — Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1, 2 — Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2, 3 — Fe-4-7 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП.

ных ПС (без учета вклада внешней поверхности частиц в величину S_0) [25]:

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}. \quad (3)$$

Видно (табл. 2), что, как правило (за исключением Fe-4-8), введение магнетита в матрицу ПС несколько увеличивает исходное значение среднего радиуса пор МИП стекол (от 1.3 до 1.8–2.3 нм), тогда как для макропористых стекол 8В-НТ и Fe-4-5 наблюдается обратное соотношение величин $r_{S_{0,исх}}$ (19.7 и 12.9 нм соответственно). По-видимому, наличие оксидов железа в однофазном стекле оказывает существенное влияние как на структуру ликвационных областей, возникающих при термообработке в процессе фазового разделения, так и на характеристики нестойкой фазы. После длительного контакта с растворами электролитов найденные из величин удельной поверхности значения среднего радиуса пор возрастают от 2–3 нм для базовых стекол 8В-НТ и железосодержащих МИП стекол Fe-4-5 и Fe-4-7. Для макропористых мембран этих же партий величины $r_{S_{0,кон}}$ лежали в диапазоне 17.1–20.2 нм. Наиболее тонкопористыми из исследованных образцов железосодержащих ПС оказались микро- и макропористые мембраны Fe-4-8.

Влияние магнетита на структуру вторичного кремнезема и морфологию поровых каналов в МИП стеклах проявляется и в значительном (от 29 до 38–58.5 в 0.1 М растворе соляной кислоты) возрастании начальных значений коэффициента структурного сопротивления железосодержащих

стекло по сравнению с базовыми стеклами, наблюдавшемся во всех исследованных электролитах (рис. 7–9).

Переход от раствора соляной кислоты к 0.1 М раствору NaCl (зависимости I на рис. 7, 3 на рис. 8 и I на рис. 9) всегда приводит к более или менее выраженному уменьшению величин β , которые затем монотонно снижаются во времени, особенно заметно — для базового МИП стекла 8В-НТ. Переход от соляной кислоты к растворам хлорида лантана (величины β измеряли при $I = 0.6$ и 0.1 М) для ПС обоих составов вызывает рост коэффициентов структурного сопротивления, которые становятся больше таковых в растворе NaCl (зависимости 2 на рис. 7 и 8). Отметим, что такой рост наблюдался и для мембраны Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, параметры которой ранее были исследованы в растворах NaCl (зависимость I на рис. 8) [19], после чего образец был отмыт деионизованной водой, высушен по стандартной методике и хранился в сухом виде, а затем на нем же проводили измерения в растворах соляной кислоты и хлорида лантана. Вывод о том, что растворение вторичного кремнезема и выход продуктов растворения из порового пространства протекают интенсивнее в растворах LaCl_3 , чем в растворах NaCl, подтверждается и результатами измерений электропроводности ПС. Так, для базовых МИП стекло коэффициент структурного сопротивления в растворах NaCl уменьшился на 27% относительно исходной величины, а в растворах LaCl_3 — на 40%. Аналогичные значения β составляют 13 и 18% для мембран Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1 и Fe-4-5 (3 М HCl) МИП соответственно. Особенности структуры стекла Fe-4-8, отмечавшиеся при анализе результатов измерений удельной поверхности, проявились и во временной зависимости коэффициента структурного сопротивления этого стекла в растворах NaCl — величина β в течение 4-х недель изменилась только на 4.5%.

Как было показано ранее [24], для МИП стекла 8В-НТ величина β мало изменялась во времени в кислых растворах хлорида железа, уменьшаясь при переходе от 0.1 М раствора HCl к 0.1 М раствору FeCl_3 ($I = 0.6$ М) и снова возрастая при перемещении ПС в соляную кислоту (рис. 7, кривая 1). Для МИП стекла Fe-4-7 (зависимость 2 на рис. 9) коэффициент структурного сопротивления, измеренный в растворах FeCl_3 с ионной силой $I = 0.1$ М ($C = 1.67 \times 10^{-2}$ моль/л), несколько увеличивался во времени — от 45.3 до 46.2. Это, по-видимому, связано с изменениями структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве при практически полном отсутствии его растворения при концентрациях FeCl_3 $1.67 \times 10^{-5} \leq C \leq 1.67 \times 10^{-2}$ моль/л, что соответствовало интервалу рН 4.3–2.3. Перемещение мембраны в 0.1 моль/л растворы соляной кислоты и хлорида железа при-

вело к уменьшению значения β до 42.8 и 38.2 соответственно.

Сопоставление временных зависимостей коэффициентов структурного сопротивления макропористых стекол во всех исследованных электролитах (рис. 7–9) показывает, что, за исключением макропористой мембраны Fe-4-8, величины β остаются практически постоянными. Для ПС, содержащих (рис. 8, зависимость 4) и не содержащих (рис. 7, зависимости 4, 5) магнетит, значения, найденные в растворах соляной кислоты, хлоридов натрия и лантана, совпадают в пределах погрешности эксперимента, а наличие магнетита приводит к росту значений β примерно на единицу — от 3.0–3.1 для МАП стекла 8В-НТ до 3.9–4.0 для МАП стекла Fe-4-5. Для базового ПС такое постоянство β во времени согласуется с результатами измерений исходных и конечных величин удельной поверхности. Значительное уменьшение удельной поверхности при длительном контакте с электролитами для макропористого стекла Fe-4-5 должно было бы проявляться в уменьшении коэффициентов структурного сопротивления, чего не наблюдалось. Такое, на самом деле кажущееся, различие во временных зависимостях S_0 и β может быть связано с существенной разницей в структурных характеристиках параллельных образцов МАП стекол Fe-4-5 — как уже отмечалось, измерения $S_{0,\text{исх}}$ и коэффициентов структурного сопротивления проводили на разных образцах мембран. Действительно, исследованный в этой работе образец имел в начале измерений коэффициент структурного сопротивления равный 4.0, тогда как для исследованного ранее в растворах хлорида натрия образца начальная величина β равнялась 5.0, а величина удельной поверхности изменялась в интервале 54–52 м²/г [19].

Максимальная, неизменная во времени величина коэффициента структурного сопротивления (4.9–5.0) наблюдалась для МАП стекла Fe-4-7 в растворах соляной кислоты и хлорида железа. Характер зависимости $\beta-t$ для МАП стекла Fe-4-8 отличался от таковых для других партий железосодержащих стекол. При переходе от 0.1 М раствора HCl к 0.1 моль/л раствору LaCl_3 величина β возрастала от 11.9 до 12.6, а затем, по мере увеличения времени контакта с растворами LaCl_3 при $I = 0.1$ М, значения β снижались до 9.8. По-видимому, при обработке МИП стекла Fe-4-8 щелочью вторичный кремнезем из порового пространства был удален лишь частично, что и привело к нестандартным структурным параметрам этого макропористого образца.

Величины коэффициентов структурного сопротивления и объемной пористости были использованы для оценки коэффициента извилистости K , равного отношению длины сквозной

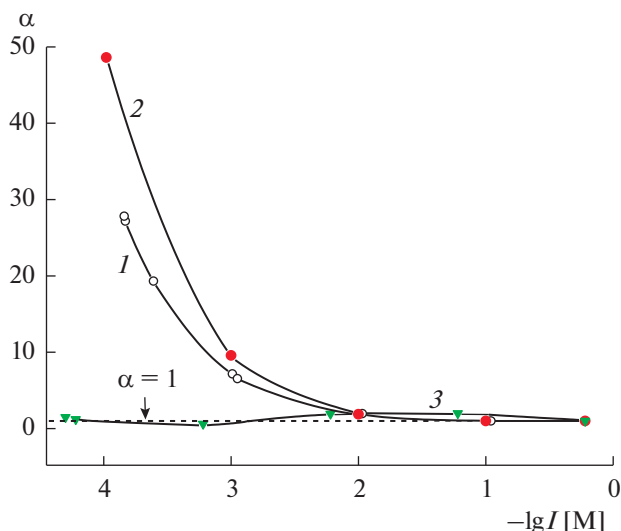


Рис. 10. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов электролитов: 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1, NaCl, 2 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, LaCl₃, 3 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП, FeCl₃ [24].

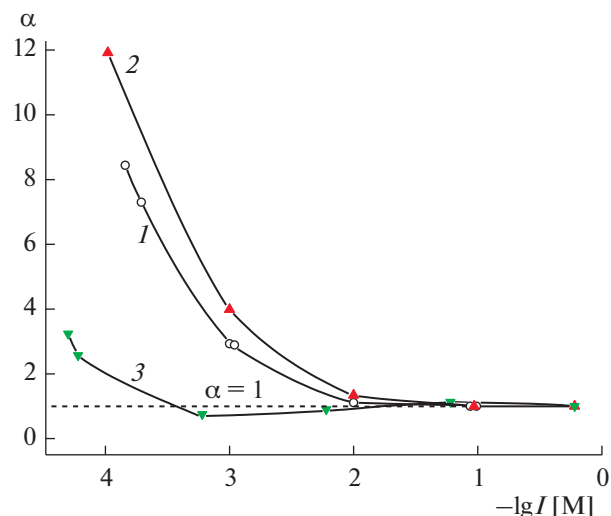


Рис. 11. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов электролитов: 1 – 8В-НТ (3 М HNO₃ + 0.5 М KOH) МАП-1, NaCl, 2 – (3 М HNO₃ + 0.5 М KOH) МАП-2, LaCl₃, 3 – 8В-НТ (3 М HCl) МАП-2, FeCl₃ [24].

поры к толщине мембраны. В модели цилиндрических пор $K^2 = \beta W$ [25]. Анализ полученных результатов показывает (табл. 2), что для микропористых мембран обоих составов коэффициенты извилистости заметно уменьшаются во времени в согласии с изменениями других структурных параметров МИП стекол. Для МАП стекол, кроме Fe-4-8, изменения величин K не превышают 0.02. Существенное (на 0.24) близкое к величинам, наблюдавшимся для железосодержащих МИП стекол, уменьшение коэффициента извилистости для мембраны Fe-4-8 (3 М HCl + 0.5 М KOH) МАП, является подтверждением наличия в поровых каналах остаточного вторичного кремнезема.

Для макропористых стекол средний радиус сквозных пор был рассчитан с учетом извилистости поровых каналов и в предположении о том, что пути электрического тока и объемного потока жидкости одинаковы [25]:

$$r_{\beta} = \sqrt{8G\eta d_{\text{м}}\beta}, \quad (4)$$

где η – вязкость флюида.

Расчет величин $r_{\beta, \text{исх}}$ показал (табл. 2), что радиусы сквозных пор всех исследованных образцов ПС близки между собой и лежат в диапазоне 14.8–16.5 нм. Максимальное изменение величины r_{β} во времени (как и других структурных параметров) наблюдалось для базового микропористого стекла 8В-НТ в растворах хлорида лантана. Сопоставление величин средних радиусов сквозных пор, и средних радиусов пор, найденных из удельной поверхности, показывает (табл. 2), что исходные и конечные значения r_{β} несколько

меньше, чем r_{s_0} , во всех случаях, кроме исходных величин размера поровых каналов мембраны Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М KOH) МАП-2 в растворе LaCl₃. Этот факт является независимым подтверждением высказанного ранее предположения о том, что исходное значение удельной поверхности для этого образца железосодержащего стекла является завышенным (что и проявляется в меньшей величине r_{s_0} , по сравнению с r_{β}). Собственно различие найденных разными методами размеров поровых каналов, по-видимому, связано, в первую очередь, с вкладом тупиковых пор в величину r_{s_0} . Кроме того, влияние на морфологию порового пространства МИП стекол оказывает и тот факт, что структура вторичного кремнезема в порах при измерениях удельной поверхности (частицы контактируют с азотом в газовой фазе) и при измерениях потока жидкости будет разной, что может сказываться и на величинах r_i .

Результаты расчетов коэффициентов эффективности α , отражающих вклад ионов ДЭС в удельную электропроводность порового раствора и найденных с учетом временной зависимости коэффициентов структурного сопротивления, приведены на рис. 10–16.

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что для микро- и макропористых стекол обоих составов значения α снижаются с ростом ионной силы растворов NaCl и LaCl₃ в согласии с классическими теоретическими представлениями о вкладе ионов ДЭС в электропроводность порового раствора, который уменьшается при увеличении I за счет сжатия диффузной части ДЭС.

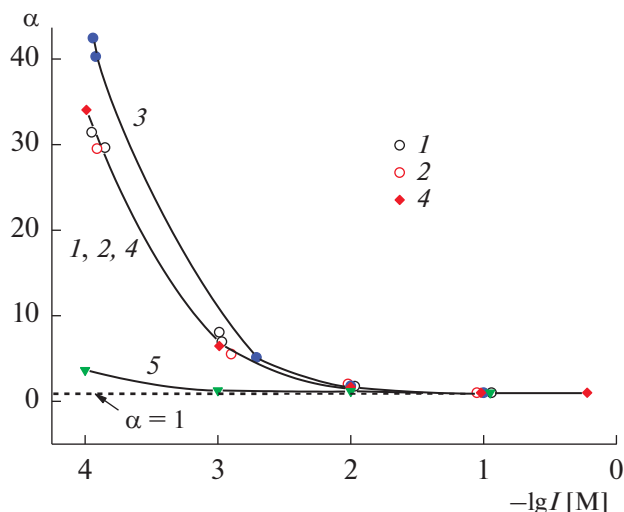


Рис. 12. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов электролитов: 1 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, NaCl [19], 2 – Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1, NaCl, 3 – Fe-4-8 (3 М HCl) МИП, NaCl, 4 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, LaCl₃, 4 – Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2, FeCl₃.

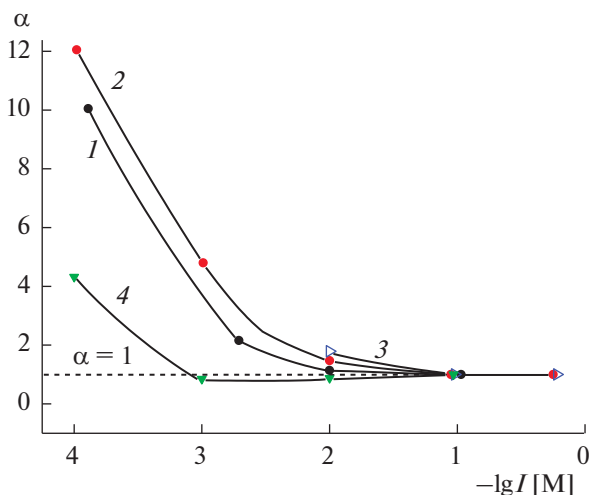


Рис. 13. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов электролитов: 1 – Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl, 2 – Fe-4-5 (3 М HCl) МАП-2, LaCl₃, 3 – Fe-4-8 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП, LaCl₃, 4 – Fe-4-7 (3 М HCl) МАП, FeCl₃.

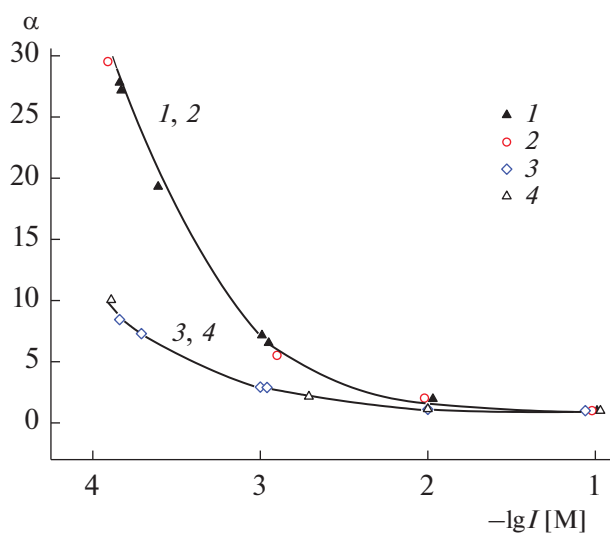


Рис. 14. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов NaCl₃ для ПС различного состава: 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1, 2 – Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1, 3 – 8В-НТ (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-1, 4 – Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2.

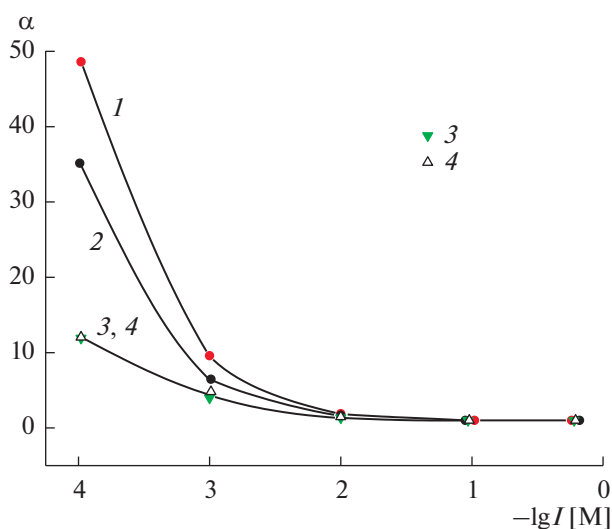


Рис. 15. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов LaCl₃ для ПС различного состава: 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, 2 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, 3 – 8В-НТ (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2, 4 – Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2.

Отметим, что для микропористых железосодержащих мембран Fe-4-5 (3 М HCl) МИП и Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-1 (рис. 12, кривые 1, 2), радиусы пор которых лежат в интервале 2.2–3.1 нм, величины коэффициента эффективности в растворах NaCl практически одинаковы. Уменьшение среднего радиуса пор мембраны Fe-4-8 (3 М HCl) МИП до 1.4–1.6 нм приводит к росту значений α

(рис. 12) в соответствии с теоретическими представлениями. Эта же закономерность наблюдается и для МАП стекол. Так, для мембраны Fe-4-8 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП, имеющей минимальный среди макропористых образцов размер пор, в 1.67×10^{-3} М растворе LaCl₃ ($I = 0.2$ М) $\alpha = 1.8$, а увеличение среднего радиуса пор до 14.8–15 нм приводит к снижению α до 1.5. (К со-

жалению, в более разбавленных растворах измерения для образца Fe-4-8 МАП провести не удалось из-за его разрушения.)

Анализ полученных результатов также показывает, что для базовых микро- и макропористых стекол переход от индифферентного электролита NaCl к электролиту, содержащему специфически сорбирующиеся трехзарядные противоионы, приводит к росту величин α при постоянной приведенной толщине ДЭС δ ($\delta = [(\epsilon\epsilon_0 RT/F^2 2I)^{1/2}] = \text{const}$ при $I = \text{const}$) в области $I < 0.1$. Для ПС марки 8Б (близких по составу к исследованным в этой работе базовым ПС) переход от индифферентного противоиона Na^+ к специфически сорбирующемуся противоиону K^+ приводил к уменьшению значений коэффициента эффективности [29]. Такое уменьшение является следствием существенного снижения подвижности менее гидратированных (по сравнению с ионами Na^+) ионов K^+ , которые глубже, чем ионы Na^+ , проникают во вторичный кремнезем, содержащийся в порах МИП стекла и в большей степени заполняют штерновский слой в МАП стеклах. Поскольку подвижность и размер гидратированных ионов лантана больше, чем гидратированных ионов натрия [30], то уменьшение их подвижности в порах не может иметь большого влияния на электропроводность, поэтому основным фактором, влияющим на соотношение величин α в данном случае, может быть соотношение величин поверхностного заряда ПС. Измерения поверхностного заряда ПС, полученных из натриевоборосиликатного стекла близкого по составу к стеклу 8В-НТ, на фоне растворов NaCl и LaCl_3 , показали, что отрицательный заряд поверхности ПС (σ_0) возрастает по абсолютной величине при переходе от хлорида натрия к хлориду лантана (при $\text{pH} = \text{const}$) [31]. По-видимому, рост величин $|\sigma_0|$ в растворах LaCl_3 и вызывает увеличение вклада поверхностной проводимости в электропроводность порового раствора, поскольку величины pH равновесных с ПС растворов NaCl и LaCl_3 различались не более чем на 0.05–0.1 единицы (общий интервал равновесных значений pH в этих растворах при измерениях электропроводности мембран составлял 5.55–5.85). Для МИП-стекла 8В-НТ следует также учитывать тот факт, что размеры пор мембраны 8В-НТ (3 М HCl) МИП-2, исследовавшейся в растворах хлорида лантана, несколько больше (см. табл. 2), чем у мембраны 8В-НТ (3 М HCl) МИП-1. Увеличение размера поровых каналов, при прочих равных условиях, приводит к росту поверхностного заряда [32] и увеличению средней по поре подвижности противоионов, что, в свою очередь, ведет к росту электропроводности раствора в мембране и величины α .

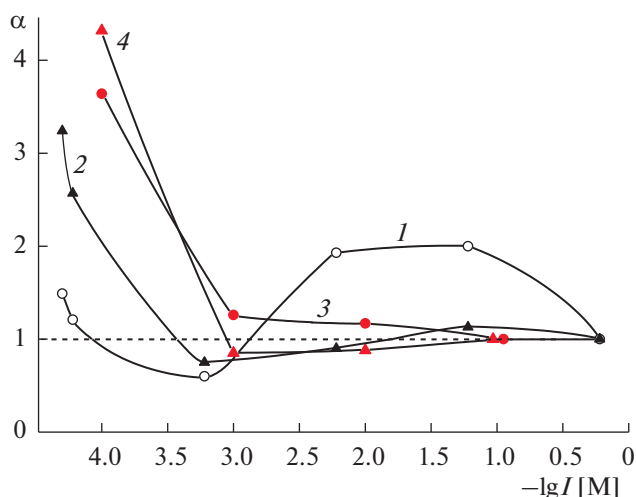


Рис. 16. Зависимости коэффициента эффективности от ионной силы растворов FeCl_3 для ПС различного состава: 1 – 8В-НТ (3 М HCl) МИП [24], 2 – Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2, 3 – 8В-НТ (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2 [24], 4 – Fe-4-7 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП.

Для железосодержащих микропористых мембран Fe-4-5 величины коэффициента эффективности, измеренные в растворах хлоридов натрия и лантана, оказались одинаковыми (зависимости 1, 4 на рис. 12). Поскольку измерения проводили на одном образце, то средние радиусы пор, в растворах NaCl составлявшие 1.8–2.3 нм [19], при измерениях в растворах LaCl_3 несколько увеличились и составляли 2.3–3.1 нм, что могло привести только к небольшому снижению величины α . Если допустить, что для железосодержащих мембран поверхностный заряд в растворах хлорида лантана выше по абсолютной величине, чем в растворах NaCl (что, конечно, требует экспериментальной проверки), то основной причиной равенства значений α в присутствии одно- и трехзарядных противоионов, по-видимому, является отличная от базового ПС структура вторичного кремнезема в поровом пространстве микропористого стекла, содержащего магнетит. Этот вывод подтверждается как результатами исследований структурных параметров, так и измерениями электропроводности мембраны Fe-4-5 (3 М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2 (зависимости 1, 2 на рис. 13), из которой вторичный кремнезем удален в процессе щелочной обработки – в этом случае, как и для базового макропористого стекла 8В-НТ, коэффициенты эффективности в растворах хлорида лантана выше, чем в растворах хлорида натрия.

Сопоставление зависимостей α – $-\lg I$ для растворов хлоридов лантана и железа (рис. 10–13) показывает, насколько различна степень влияния трехзарядных катионов разной химической природы на электрохимические характеристики мембран. Катионы лантана практически не гидроли-

зуются в нейтральной области рН — константа первой стадии гидролиза равна $10^{-10.7}$ [33], т.е. концентрации ионов $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ на порядки меньше, чем трехзарядных катионов La^{3+} (поэтому в исследованной области концентраций NaCl и LaCl_3 и близки величины рН равновесных растворов). Константа первой, преобладающей стадии гидролиза FeCl_3 равна $10^{-2.13}$ [33], и в растворе присутствуют преимущественно гидролизированные формы ионов железа, что приводит также к смещению равновесных значений рН в кислую область — при $I = 0.1$ М значение рН лежит в интервале 2.2–2.3, при $I = 10^{-4}$ М оно равно 4.3. Снижение подвижности противоионов в порах ПС в растворах хлорида железа настолько велико, что для микро- и макропористых стекол 8В-НТ наблюдаются достаточно широкие концентрационные области, в которых электропроводность поровой жидкости меньше, чем равновесной объемной жидкости, и величины $\alpha < 1$ (зависимости 3 на рис. 10, 11 [24]). Область величин $\alpha < 1$ наблюдается и для макропористой мембраны Fe-4-7 (3 М HCl + 0.5 М KOH) МАП ($8.18 \times 10^{-4} < I < 10^{-1}$ М, что соответствует концентрационному интервалу $1.36 \times 10^{-4} < C < 1.67 \times 10^{-2}$ М). Особенности структуры вторичного кремнезема железосодержащего МИП стекла проявились и в растворах хлорида железа: для мембраны Fe-4-7 (3 М HCl) МИП-2 (зависимость 5 на рис. 12) во всей исследованной области концентраций коэффициент эффективности остается большим единицы.

Представляло также интерес провести сопоставления коэффициентов эффективности мембран различного состава в одном электролите. В растворах индифферентного электролита NaCl для исследованных образцов ПС при близких величинах средних радиусов пор базовых и железосодержащих стекол величины α практически одинаковы как для МИП, так и для МАП стекол (рис. 14).

По-видимому, увеличение поверхностного заряда железосодержащих стекол по сравнению с базовыми [20] приводит, с одной стороны, к росту электропроводности за счет увеличения количества носителей заряда в поровой жидкости, а с другой стороны — к ее уменьшению за счет большего снижения подвижности противоионов, которое связано как с усилением электростатических взаимодействий поверхностная группа—противоион, так и с различиями в морфологии порового пространства. В макропористых стеклах обоих составов, не содержащих вторичного кремнезема, коэффициенты эффективности в растворах хлорида лантана также практически совпадают (зависимости 3, 4 на рис. 15). Различия в характеристиках вторичного кремнезема микропористых стекол, содержащих и не содержащих магнетит, приводит к тому, что величины ко-

эффициента эффективности для базового микропористого стекла 8В-НТ больше, чем для Fe-4-5 (3 М HCl) МИП (зависимости 1, 2 на рис. 15). Отметим, что размеры поровых каналов этих мембран, соответствующие условиям измерений электропроводности в растворах при $I < 10^{-1}$ М, близки между собой.

Полученные результаты показывают также, что в растворах хлоридов натрия и лантана для исследованных ПС наблюдаются обычные зависимости коэффициента эффективности от размера пор — увеличение среднего радиуса пор при переходе от МИП стекол к МАП стеклам приводит к уменьшению вклада ионов ДЭС в электропроводность, и, следовательно, к уменьшению величин α .

Анализ результатов измерения электропроводности мембран в растворах хлорида железа показывает, что характер зависимостей $\alpha - \lg I$ для макропористых стекол различного состава одинаков (кривые 3, 4 на рис. 16), но начало области значений $\alpha < 1$ сдвинуто в сторону более концентрированных растворов. Для железосодержащего МИП стекла, как уже говорилось, область величин $\alpha < 1$ не наблюдалась. Следует также отметить, что в наиболее разбавленных растворах величина α для МАП стекла Fe-4-5 больше, чем для МИП стекла Fe-4-7 (зависимости 2, 4 на рис. 16), что совпадает с соотношением коэффициентов эффективности базовых ПС (зависимости 1, 3 на рис. 16). При этом сами значения α для ПС, содержащих магнетит, выше, чем для пористых стекол 8В-НТ. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о том, на электропроводность мембран влияют как особенности структуры вторичного кремнезема в железосодержащем МИП стекле, так и то, что в растворах хлорида железа интенсивность специфического взаимодействия противоионов с поверхностью поровых каналов базовых ПС выше, чем с поверхностью поровых каналов мембран, содержащих магнетит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для содержащих и не содержащих магнетит микро- и макропористых стекол проведено исследование влияния вида противоионов — индифферентных катионов натрия, специфически сорбирующихся трехзарядных катионов лантана (практически не гидролизующихся) и специфически сорбирующихся ионов железа, присутствующих в основном в виде гидролизированных форм — на структурные характеристики и удельную электропроводность порового раствора. Показано, что введение оксидов железа в базовое натриево-боросиликатное стекло приводит к изменениям в структуре двухфазного стекла и к отличиям в морфологии порового пространства и в характеристиках вторичного кремнезема, содержащего-

ся в микропористых железосодержащих образцах, по сравнению с базовыми ПС. Эти отличия проявляются в изменениях структурных характеристик микропористых мембран — объемной пористости, удельной поверхности, коэффициента структурного сопротивления, коэффициента извилистости, среднего радиуса пор при длительном контакте с растворами солей. Как правило, степень изменения структурных параметров (при одинаковом времени контакта с электролитом) для базовых мембран больше, чем для железосодержащих. Структура макропористых мембран, не содержащих заметных количеств вторичного кремнезема, вне зависимости от химического состава ПС, изменяется во времени незначительно. Следует отметить, что наибольшие изменения параметров ПС во времени происходили в растворах хлорида лантана.

Специфический характер взаимодействия ионов лантана с базовыми ПС и макропористым стеклом, содержащим магнетит, приводит к росту величин α , по сравнению с растворами NaCl, при постоянной приведенной толщине ДЭС (постоянной ионной силе). Это, в первую очередь, может быть связано с ростом абсолютной величины поверхностного заряда в растворах LaCl₃. Для микропористых железосодержащих мембран коэффициенты эффективности α , найденные в растворах хлоридов натрия и лантана, оказались одинаковыми, причиной чего могут быть различия в свойствах вторичного кремнезема в МИП стеклах разного химического состава. В случае растворов FeCl₃, содержащих преимущественно высокоспецифичные гидролизованные формы ионов железа, появляются концентрационные области, в которых базовые ПС и МАП стекла, содержащие магнетит, имеют отрицательную поверхностную проводимость — электропроводность порового раствора меньше, чем объемного ($\alpha < 1$).

Установлено, что в растворах индифферентного электролита NaCl состав ПС не влияет на соотношение удельных электропроводностей порового и свободного раствора. Равенство коэффициентов эффективности наблюдается для макропористых базовых и железосодержащих стекол и в растворах хлорида лантана. Для микропористых стекол в растворах, содержащих специфически сорбирующиеся ионы, основное влияние на величину коэффициента эффективности, при прочих равных условиях, оказывает структура содержащегося в ПС вторичного кремнезема. Анализ зависимостей $\alpha - \lg I$, полученных в случае растворов хлорида железа, показал, что специфичность противоионов в этих растворах в большей степени проявляется для базовых ПС, с чем и связано отсутствие области $\alpha < 1$ для железосодержащего МИП стекла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, “Криогенный отдел”). Авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т.Г. Костыреву, Л.Ф. Дикую, Л.Н. Куриленко и Е.А. Семенову за проведение химического анализа стекол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 17-03-01011а. Образцы двухфазных и пористых стекол изготовлены в ИХС РАН в рамках госзадания (тема № 0097-2019-0015).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
2. Enke D., Janowski F., Schwieger W. // J. Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. P. 19.
3. Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидующих щелочноборосиликатных систем. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2005.
4. De Jong J., Lammertink R.G.H., Wessling M. // Lab on a Chip. 2006. V. 6. P. 1125.
5. Yairi M., Richter C. // Sens. Actuat. A. Phys. 2007. V. 137. P. 350.
6. Zhang C., Xing D., Li Y. // Biotechnol. Adv. 2007. V. 6. P. 483.
7. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
8. He F., Liao Y., Lin J., Song J. et al. // Sensors. 2014. V. 14. P. 19402.
9. Заклдаев Р.А., Сергеев М.М., Сиверс А.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 534.
10. Andreeva Y.M., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A. et al. // J. Laser Micro Nanoeng. 2018. V. 13. P. 193.
11. Veiko V.P., Zakoldaev R.A. Sergeev M.M. et al. // Optics Express. 2018. V. 26. P. 28152.
12. Cheong S.-W., Mostovoy M. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 13.
13. Hua M., Zhang S., Pan B. et al. // J. Hazard. Mater. 2012. V. P. 317.
14. Пшенко О.А., Дроздова И.А., Полякова И.Г. и др. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. С. 215.
15. Rybak A., Kaszuwara W. // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 205.
16. Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E. et al. // J. Alloys Compd., 2015. V. 649. P. 447.

17. *Podoyntsyn S.N., Sorokina O.N., Kovarski A.L.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 397. P. 51.
18. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Каишпурина Е.А. и др.* // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 446.
19. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 518.
20. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В. и др.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 306.
21. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 594.
22. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 302.
23. *Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V.* // Colloids Surf. A. 2019. V. 576. P. 91.
24. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Кузнецова А.С. и др.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 272.
25. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В. и др.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 346.
26. *Zhdanov S.P.* // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd. 36. S. 817.
27. *Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г. и др.* // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. С. 25.
28. *Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 61.
29. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Фараонова В.В., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 723.
30. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
31. *Ермакова Л.Э., Жура Н.А., Сидорова М.П.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. С. 62.
32. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П.* // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 8.
33. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.