

УДК 544.774

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХЗАРЯДНОГО КАТИОНОВ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

© 2021 г. Л. Э. Ермакова^{1, *}, А. С. Кузнецова^{1, 2}, Т. В. Антропова²

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 08.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 25.12.2020 г.

Исследованы числа переноса противоионов натрия, никеля и лантана в микропористых (средний радиус пор $r = 2\text{--}3.4$ нм) и макропористых ($r = 16\text{--}27$ нм) стеклах, не содержащих и содержащих магнетит в структуре матрицы. Установлено, что соотношение чисел переноса исследованных катионов в случае микропористых стекол определяется, в первую очередь, структурой вторичного кремнезема в поровых каналах. Для мембран из макропористых стекол значения чисел переноса катионов в поровом пространстве зависят от величины поверхностного заряда, а также от структуры двойного электрического слоя.

DOI: 10.31857/S0023291221030034

ВВЕДЕНИЕ

Числа переноса ионов являются важными транспортными характеристиками мембранных систем, знание которых необходимо для понимания взаимосвязи механизмов процессов переноса через мембраны, возникающих при наложении внешних полей, со структурными и электроповерхностными параметрами мембран различного химического состава. Представляет также интерес анализ влияния заряда противоиона на транспортные характеристики пористых стекол (ПС). Эти стекла могут использоваться в качестве мембран для разделения жидких сред и функциональных элементов микроаналитических систем (микрофлюидных чипов, электроосмотических насосов и др.) [1–7], а селективность и другие рабочие характеристики таких мембранных систем связаны с числами переноса и подвижностью ионов в поровом пространстве.

В качестве объектов исследования нами были выбраны ПС, полученные из натриевоборосиликатного стекла, а также ПС, содержащие в своей структуре гематит, для которых ранее были изучены структурные и электрокинетические характеристики в растворах различных электролитов [8–12]. Сопоставление их транспортных характеристик проводили в растворах хлоридов натрия, никеля и лантана. Это позволило проанализировать влияние заряда противоиона (катиона) на свойства та-

ких мембранных систем, обладающих отрицательным зарядом поверхности, при постоянном коионе – ионе хлора.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПС со средним радиусом пор $r = 1.3$ нм (микропористые, МИП) были получены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН из монолитных двухфазных стекол путем сквозного кислотного выщелачивания (3 М соляная или азотная кислота, 100°C) термообработанного двухфазного натриевоборосиликатного стекла с двухкаркасной структурой [10]. По условиям синтеза оно имело следующий состав (мол. %): $\text{Na}_2\text{O} - 8$, $\text{B}_2\text{O}_3 - 22$, $\text{SiO}_2 - 70$. Макропористые (МАП) стекла 8В-НТ со средними радиусами пор 19.7–25.5 нм готовили путем щелочной обработки МИП-стекла 0.5 М раствором КОН при комнатной температуре. Полученные ПС содержали более 95% оксида кремния, т.е. являлись типичными высококремнеземными канальными наноструктурами. Объемная пористость образцов (отношение объема пор к общему объему мембраны) составляла 0.23–0.24 для МИП-стекол и 0.51–0.61 для МАП-стекол.

В ходе проведения измерений чисел переноса средний радиус пор мембраны 8В-НТ МИП возрастал до 2–3.4 нм за счет выхода растворенного

вторичного кремнезема из порового пространства. Для мембраны 8В-НТ МАП увеличение размера поровых каналов происходило за счет небольшого растворения кремнеземного скелета и было невелико – значения r возрасли до 20–27 нм [12].

Гематит вводили в стекло, добавляя оксид железа в шихту при его варке. Полученное монолитное стекло (Fe-4-5), содержащее 11.16 мол. % оксидов железа, подвергали термообработке для достижения фазового разделения, а затем использовали для изготовления микро- и макропористых стекол путем кислотного выщелачивания и щелочной обработки [9, 12]. Содержание железа составляло в среднем по объему 21.1 ± 1 мас. % для свежеприготовленных микро- и макропористых мембран и 15.6 мас. % для мембран, длительное время контактировавших с растворами электролита [12]. Средний радиус пор мембран Fe-4-5 МИП составлял 1.8–1.9 нм, мембран Fe-4-5 МАП – 16.5–18.1 нм. Объемная пористость была равна 0.19 и 0.45 для МИП- и МАП-образцов соответственно. Средний радиус пор железосодержащих мембран при длительном контакте с электролитами увеличивался до 2.4–3 нм для МИП-образцов и до 17–19 нм для МАП-образцов [9, 12].

Мембраны всех типов, использовавшиеся при измерениях чисел переноса ионов, представляли собой диски толщиной около 1 мм и диаметром 30 мм. В маркировке мембран указаны условия их получения.

Обратимый электрод Ag/AgCl	Раствор 1 $a_{\pm(1)}$	Мембрана	Раствор 2 $a_{\pm(2)}$	Обратимый электрод Ag/AgCl
Электродный потенциал	Φ_D^I	Φ_D^{II}	Электродный потенциал	
Диффузионный потенциал в мембране				

Здесь Φ_D^I и Φ_D^{II} – потенциалы Доннана, $a_{\pm(1)}$ и $a_{\pm(2)}$ – средние активности растворов электролитов, контактирующих с мембраной. Измерения обычно проводят при отношении $a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)} \approx 2$.

Величина E является суммой мембранного диффузионного потенциала E_M и разности электродных потенциалов. В том случае, когда используются растворы хлоридов в качестве электролитов и обратимые хлорсеребряные электроды, измеряемая разность электродных потенциалов ΔE_E включает концентрационный потенциал E_C и потенциал асимметрии электродов E_{AS} .

Предполагая, что в достаточно узком концентрационном интервале числа переноса ионов в мембране слабо зависят от концентрации элект-

тролита, мы использовали следующее уравнение связи величин E_M и t_- – числа переноса ионов Cl^- (будем считать, что $t_- > 0$), которые для отрицательно заряженных ПС являются коионами [13]:

$$\sum_i n_i = \sum_i z_i t_i = 1, \quad (1)$$

где z_i – заряд иона с учетом знака. Отметим, что для 1 : 1-зарядного электролита величины n_i и t_i совпадают, для анионов – с точностью до знака.

Если считать, что молярные числа переноса ионов обоих знаков – величины положительные, то можно записать:

$$\sum_i |z_i| t_i = 1. \quad (2)$$

Одним из методов экспериментального определения молярных чисел переноса является метод мембранного потенциала. Мембранный потенциал измерялся в концентрационной цепи с переносом, э. д. с. которой равна E . Схема концентрационной цепи с переносом имеет следующий вид:

тролита, мы использовали следующее уравнение связи величин E_M и t_- – числа переноса ионов Cl^- (будем считать, что $t_- > 0$), которые для отрицательно заряженных ПС являются коионами [13]:

$$E_M = -\frac{RT}{z_+ F} \left[\ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} - (z_+ - z_-) t_- \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \right]. \quad (3)$$

Разность электродных потенциалов в нашем случае имеет следующий вид:

$$\Delta E_E = E_C + E_{AS} = \frac{RT}{z_- F} \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} + E_{AS}, \quad (4)$$

где $a_{+(1)}$, $a_{+(2)}$ – активности противоионов, $a_{-(1)}$, $a_{-(2)}$ – активности коионов, $a_{\pm(1)}$, $a_{\pm(2)}$ – средние активности электролита с разных сторон мембра-

Таблица 1. Степень гидролиза и концентрация гидролизированных форм катионов никеля и лантана

<i>I</i> , моль/л	NiCl ₂			LaCl ₃		
	<i>C</i> , моль/л	<i>h</i>	<i>C_K</i> , моль/л	<i>C</i> , моль/л	<i>h</i>	<i>C_K</i> , моль/л
3 × 10 ⁻¹	1.00 × 10 ⁻¹	1.10 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻²	2.00 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁶
10 ⁻¹	3.33 × 10 ⁻²	1.90 × 10 ⁻⁵	6.32 × 10 ⁻⁷	1.67 × 10 ⁻²	3.46 × 10 ⁻⁵	5.78 × 10 ⁻⁷
10 ⁻²	3.33 × 10 ⁻³	6.01 × 10 ⁻⁵	2.00 × 10 ⁻⁷	1.67 × 10 ⁻³	1.09 × 10 ⁻⁴	1.82 × 10 ⁻⁷
10 ⁻³	3.33 × 10 ⁻⁴	1.90 × 10 ⁻⁴	6.32 × 10 ⁻⁸	1.67 × 10 ⁻⁴	3.46 × 10 ⁻⁴	5.78 × 10 ⁻⁸
10 ⁻⁴	3.33 × 10 ⁻⁵	6.01 × 10 ⁻⁴	2.00 × 10 ⁻⁸	1.67 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	1.82 × 10 ⁻⁸

ны. Предполагая, что в исследованном интервале концентраций $\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \cong \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \cong \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$, можно получить:

$$E_M + E_C = \frac{RT(z_+ - z_-)}{z_+ z_- F} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} (1 + z_- t_-). \quad (5)$$

Тогда для $z_+ : z_-$ -электролита выражение для молярного числа переноса катиона приобретает следующий вид:

$$t_+ = \frac{1}{z_+} n_+ = \frac{z_- (\Delta E_E - E_{AS})}{(z_+ - z_-) RT \ln(a_{\pm(2)}/a_{\pm(1)})} F. \quad (6)$$

Используя уравнение (6), для 1 : 1-зарядного электролита получим хорошо известное выражение для числа переноса катионов в мембране:

$$t_+ = n_+ = \frac{\Delta E_E - E_{AS}}{\frac{2RT}{F} \ln(a_{\pm(1)}/a_{\pm(2)})}. \quad (7)$$

Числа переноса также могут быть выражены через ионные эквивалентные электропроводности катиона и аниона λ_i , входящих в состав электролита, или через подвижности ионов U_i ($\lambda_i = F U_i$) [14, 15]:

$$n_i = \lambda_i / \sum_i \lambda_i = U_i / \sum_i U_i. \quad (8)$$

При расчете чисел переноса катионов в области значений ионной силы растворов $I \leq 0.1$ М вместо отношения средних активностей электролита с разных сторон мембраны использовалось отношение удельных электропроводностей этих растворов κ_v , которые определяли на переменном токе с частотой 1 кГц (измеритель иммитанса Е7-21). Измерения мембранных потенциалов (мультиметр Fluke 8846A/Su) проводили в проточной ячейке [16] при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ в нейтральной области рН (5.6–5.7).

Растворы готовили на деионизованной воде ($\kappa_v \leq 1.5 \times 10^{-6}$ Ом⁻¹ см⁻¹, система очистки воды Аквалаб AL Plus) с использованием реактивов

марки “ос. ч.” или “х. ч.”. Погрешность определения величин n_+ не превышала ± 0.02 – 0.03 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование и сопоставление транспортных характеристик микро- и макропористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, никеля и лантана проводили при одинаковой ионной силе растворов $I = 0.5 \sqrt{\sum_i z_i^2 C_i}$ (10^{-4} – 10^{-1} М). Это обеспечивало постоянство величин приведенной толщины двойного электрического слоя (ДЭС) и практически одинаковые степени перекрытия ДЭС в поровых каналах мембран при близких величинах среднего радиуса пор.

Рассмотрим сначала характеристики исследованных катионов в свободных растворах соответствующих электролитов. Известно, что в растворах электролитов типа NaCl процессы гидролиза практически отсутствуют. В растворах хлоридов никеля и лантана образование гидролизированных форм катионов возможно, поэтому были проведены оценки степени гидролиза h исходя из параметров 1-ой ступени гидролиза – констант диссоциации соответствующих гидроксокомплексов K_D , которые равны $10^{-3.08}$ и $10^{-3.3}$ для никеля и лантана соответственно [17]:

$$h = \sqrt{K_H/C} = \sqrt{K_W/K_D C}, \quad (9)$$

где K_H – константа гидролиза, K_W – ионное произведение воды, C – молярная концентрация электролита. Величины h и концентрации гидролизированных форм катионов никеля – NiOH⁺ и лантана – LaOH²⁺ ($C_K = Ch$) для исследованного интервала значений ионной силы электролитов представлены в табл. 1. Видно, что во всем исследованном диапазоне составов жидкой фазы значения концентрации гидроксокомплексов никеля и лантана на 4–5 порядков меньше, чем концентрации электролитов, и их влиянием на свойства мембранных систем можно пренебречь.

Радиусы исследованных катионов при координационном числе, равном 6, по Гольдшмиту r_G [17], Белову и Бокию r_B [18], Шеннону и

Таблица 2. Структурные и электрохимические характеристики катионов натрия, никеля и лантана

Параметр	Na ⁺	Ni ²⁺	La ³⁺
r_G , нм	0.098	0.078	0.122
r_B , нм	0.098	0.074	0.104
r_{Sh} , нм	0.102	0.069	0.103
λ_0 , Ом ⁻¹ Г-ЭКВ ⁻¹ см ²	50.1	54	69.7
r_{St} , нм	0.184	0.341	0.396
r_{cor} , нм	0.33	0.43	0.46
$(V - V_C)$, нм ³	0.146	0.331–0.332	0.403–0.406
k	5	11	13–14

Превиту r_{Sh} [19], а также их эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении λ_0 (при 25°C) [20] суммированы в табл. 2. В этой же таблице приведены значения стоксовского радиуса этих ионов

$$r_{St} = \frac{|z_i| F^2}{6\pi\eta N\lambda_0} \quad (10)$$

и радиусы r_{cor} , найденные с учетом поправок к закону Стокса [21].

Величины r_{cor} были использованы для расчета объема гидратированных ионов V и числа молекул воды в гидратной оболочке k :

$$k = (V - V_C)/V_{H_2O}, \quad (11)$$

где V_C – объемы ионов, найденные из величин r_G , r_B и r_{Sh} (приведены интервалы значений $(V - V_C)$), объем молекулы воды V_{H_2O} принимался равным 0.03 нм³ [21]. Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что метод оценки собственных размеров катионов практически не сказывается на количестве молекул воды в гидратной оболочке.

Результаты расчета чисел переноса катионов из измеренных величин мембранного потенциала в исследованных системах, а также имеющиеся в литературе значения чисел переноса в свободных растворах исследованных электролитов (приведенные на графиках точки для самых разбавленных растворов соответствуют предельному разбавлению) [20] представлены на рис. 1–6.

Поскольку все справочные электрохимические данные для одно- и многозарядных ионов в растворах приводятся при одинаковых значениях эквивалентной концентрации, т.е. в расчете на один заряд, то аналогичные зависимости были построены и для чисел переноса в ПС (рис. 1, 2). Видно, что во всех случаях наблюдаются обычные зависимости n_+ от концентрации электролита – в поровом пространстве числа переноса противоионов с разными величинами заряда возрастают с разбавлением, достигая единицы в самых разбавленных растворах для всех МИП-стекол. Мембраны становятся идеально селективными, поскольку в этом случае степень перекрытия ДЭС в поро-

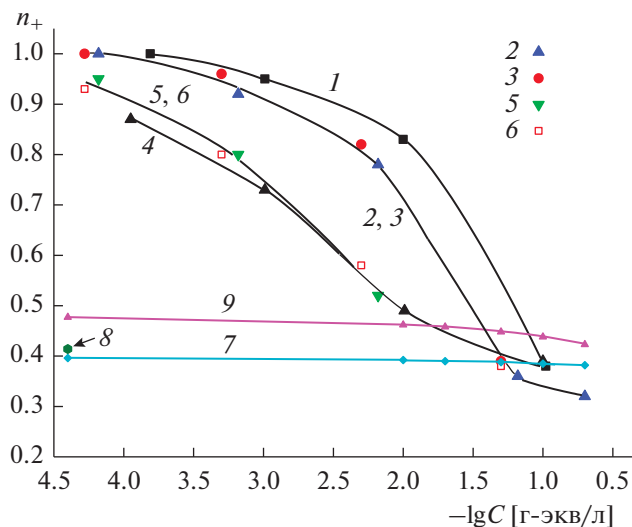


Рис. 1. Зависимости чисел переноса катионов от эквивалентной концентрации электролитов для пористых стекол 8В-НТ. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NaCl; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl₂; 3 – 8В-НТ МИП, LaCl₃; 4 – 8В-НТ (3 М HNO₃, 0.5 М KOH) МАП, NaCl; 5 – 8В-НТ (3 М HCl, 0.5 М KOH) МАП, NiCl₂; 6 – 8В-НТ (3 М HNO₃, 0.5 М KOH) МАП, LaCl₃. 7, 8 и 9 – свободные растворы NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ соответственно.

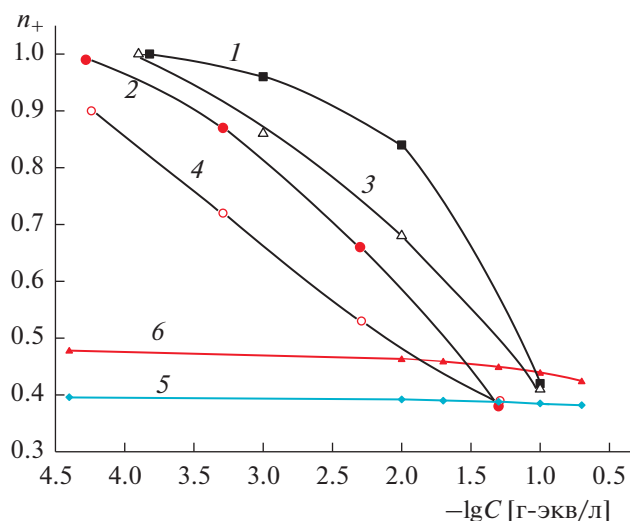


Рис. 2. Зависимости чисел переноса катионов от эквивалентной концентрации электролитов для пористых стекол Fe-4-5. 1 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, NaCl [9]; 2 – Fe-4-5 (3 М HCl) МИП, LaCl₃; 3 – Fe-4-5 (3 М HCl, 0.5 М KOH) МАП, NaCl [9]; 4 – Fe-4-5 (3 М HCl, 0.5 М KOH) МАП, LaCl₃. 5 и 6 – свободные растворы NaCl и LaCl₃ соответственно.

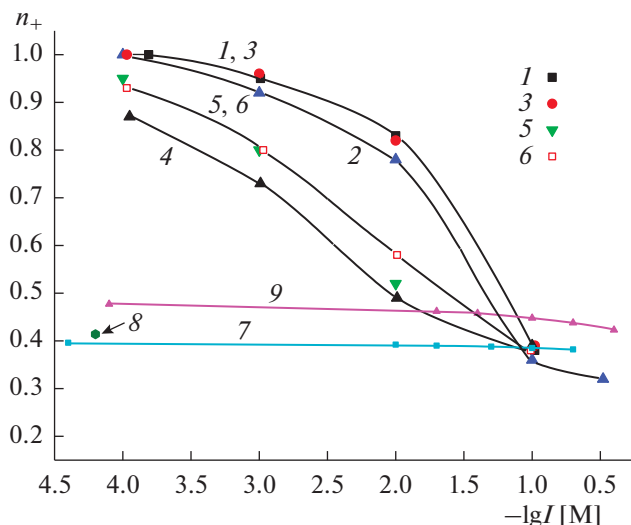


Рис. 3. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы электролитов для пористых стекол 8В-НТ. 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NaCl; 2 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, NiCl₂; 3 – 8В-НТ МИП (3 М НСl), LaCl₃; 4 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, NaCl; 5 – 8В-НТ (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, NiCl₂; 6 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, LaCl₃. 7, 8 и 9 – свободные растворы NaCl, NiCl₂ и LaCl₃ соответственно.

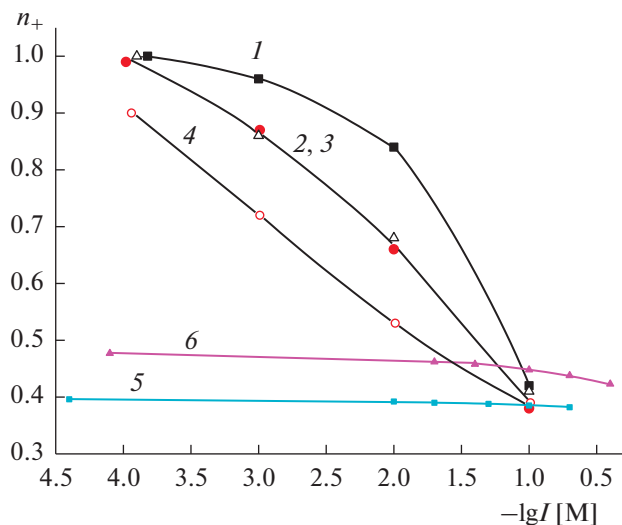


Рис. 4. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы электролитов для пористых стекол Fe-4-5. 1 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, NaCl [9]; 2 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, LaCl₃; Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, NaCl [9]; 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП, LaCl₃. 5 и 6 – свободные растворы NaCl и LaCl₃ соответственно.

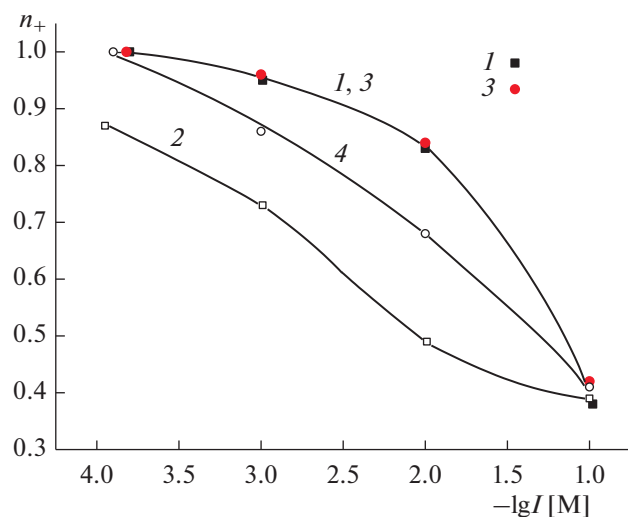


Рис. 5. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы растворов NaCl: 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, 2 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, 3 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП [9], 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП [9].

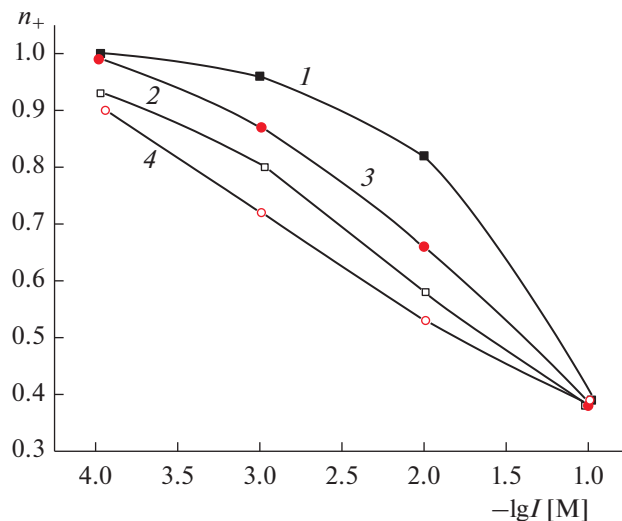


Рис. 6. Зависимости чисел переноса катионов от ионной силы растворов LaCl₃: 1 – 8В-НТ (3 М НСl) МИП, 2 – 8В-НТ (3 М ННО₃, 0,5 М КОН) МАП, 3 – Fe-4-5 (3 М НСl) МИП, 4 – Fe-4-5 (3 М НСl, 0,5 М КОН) МАП.

вом пространстве велика – значения электрокинетического радиуса κr ($\kappa = \left[\frac{F^2 \sum_i z_i^2 C_i}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right]^{1/2}$ – параметр Дебая) в исследованных МИП-стеклах лежат в интервале 0.08–0.14. Это означает, что катионы в мембраны практически не входят, и их

концентрация на несколько порядков меньше, чем концентрация противоионов [22].

При одной и той же концентрации равновесного раствора в интервале $1.8 \times 10^{-4} < C < 1 \times 10^{-1}$ г-экв/л максимальные значения n_+ наблю-

даются для ионов Na^+ в МИП-стеклах обоих типов. В самом концентрированном растворе NaCl (0.1 М) числа переноса ионов Na^+ в микро- и макропористых мембранах 8В-НТ практически совпадают со значением, соответствующим свободному раствору, а для мембран Fe-4-5 незначительно превышают таковое (0.41–0.42 против 0.385 в растворе).

В свободных растворах переход от однозарядного иона Na^+ к двухзарядному иону Ni^{2+} приводит к небольшому росту числа переноса (рис. 1), поскольку эквивалентная электропроводность и, следовательно, подвижность иона также почти не изменяются (табл. 1), так как наряду с ростом заряда иона увеличивается размер его гидратной оболочки (величина k возрастает в 2 раза). При дальнейшем увеличении заряда катиона, т.е. при переходе к иону La^{3+} , изменение размеров гидратной оболочки уже не столь значительно, поэтому наблюдается рост значений эквивалентной электропроводности, подвижности и числа переноса, по сравнению с ионами натрия и никеля.

В поровом пространстве мембран 8В-НТ МИП при равновесных концентрациях меньших, чем 1.8×10^{-4} г-экв/л, число переноса ионов натрия больше, чем многозарядных ионов, причем для ионов Ni^{2+} и La^{3+} величины n_+ совпадают в пределах погрешности эксперимента (рис. 1, зависимости 1–3). Это свидетельствует о существенном снижении подвижности ионов Ni^{2+} и La^{3+} , размеры которых больше, чем иона Na^+ , в порах МИП-стекла, содержащих вторичный кремнезем. Отметим также, что при одинаковой эквивалентной концентрации молярная концентрация уменьшается при переходе от 1 : 1 к 2 : 1 и, далее, к 3 : 1 зарядному электролиту, что может приводить к увеличению степени набухания вторичного кремнезема и снижению подвижности многозарядных катионов в порах. По-видимому, играет роль и то, что при примерно одинаковых размерах катионов взаимодействие двух- и трехзарядных ионов с поверхностью поровых каналов сильнее за счет большего кулоновского притяжения к отрицательно заряженной поверхности оксида кремния, что вызывает более значительное снижение подвижности катионов Ni^{2+} и La^{3+} по сравнению с их подвижностью в свободных растворах.

Переход от микропористых стекол 8В-НТ к макропористым приводит к обычно наблюдаемому уменьшению значений n_+ вследствие роста размеров поровых каналов, сопровождающегося снижением степени перекрывания ДЭС и ростом концентрации ионов в поровом пространстве. Селективность МАП-мембран в самом разбавленном растворе достаточно высока — $n_+ = 0.91 \pm 0.4$, поскольку величины электрокинетических радиусов лежат в интервале 0.18–0.28 и

степень перекрывания ДЭС остается большой. Отметим, что для макропористых стекол 8В-НТ, в порах которых тонкодисперсный вторичный кремнезем отсутствует, при $C > 3.2 \times 10^{-4}$ г-экв/л величины n_+ для всех трех электролитов близки между собой. В области меньших концентраций влияние электростатического взаимодействия ионов с поверхностью на их подвижность ослабляется вследствие уменьшения абсолютной величины поверхностного заряда $|\sigma_0|$, что приводит к небольшому росту значений n_+ для ионов никеля и лантана по сравнению с ионами натрия. В случае железосодержащих ПС Fe-4-5, поверхностный заряд $|\sigma_0|$ которых выше, чем ПС 8В-НТ [11], снижение подвижности ионов лантана в МИП-мембране настолько велико, что значения n_+ при радиусе пор 3–3.4 нм становятся меньше, чем в МАП-мембране с радиусом пор 17–19 нм (рис. 2, зависимости 2, 3).

Следует также отметить, что в самых концентрированных растворах, когда абсолютная величина заряда поверхности максимальна, снижение подвижности многозарядных ионов в поровой жидкости для всех исследованных мембран приводит к тому, что числа переноса ионов Ni^{2+} и La^{3+} становятся меньше, чем в соответствующих свободных растворах, чего не наблюдалось для ионов Na^+ .

Зависимости чисел переноса исследованных катионов от ионной силы растворов электролитов I представлены на рис. 3, 4. Это позволяет сравнивать транспортные свойства мембранных систем в условиях постоянства приведенной толщины ДЭС $\delta = 1/k$, т.е. при одинаковой степени перекрывания ДЭС во всех электролитах. Видно, что при $I = \text{const}$ для мембраны 8В-НТ МИП наблюдается совпадение величин n_+ для катионов Na^+ и La^{3+} , а число переноса ионов Ni^{2+} несколько меньше (рис. 3, зависимости 1–3). Проведенные ранее исследования показали, что в МИП-стеклах поверхностный заряд в электролитах, содержащих противоионы с разной величиной заряда, при $I = \text{const}$ также является практически постоянным [23]. Поэтому основными факторами, влияющими на величины чисел переноса, по-видимому, являются снижение подвижности противоионов в порах, содержащих вторичный кремнезем, и электростатическое взаимодействие противоионов с разной величиной заряда с поверхностью при постоянной величине $|\sigma_0|$.

Для МИП-стекла 8В-НТ при одинаковых зарядах поверхности и степенях перекрывания ДЭС характер зависимости числа переноса от заряда катиона становится близким к наблюдаемому в свободных растворах (рис. 3). Особенности, связанные с ионным транспортом в заряженных мембранах, проявляются при $I \leq 3 \times 10^{-3}$ М — чис-

ла переноса ионов Ni^{2+} и La^{3+} становятся практически одинаковыми (рис. 3, зависимости 4–6). Полученные результаты позволяют также сделать вывод о том, что при одинаковой структуре ДЭС в поровом пространстве основное влияние на подвижность и число переноса противоионов оказывает, наряду с зарядом поверхности, определяющим количество ко- и противоионов в порах, наличие (или отсутствие) вторичного кремнезема в поровых каналах.

Результаты определения величин n_+ в железосодержащих мембранах при постоянной ионной силе показывают, что увеличение поверхностного заряда приводит к такому снижению подвижности трехзарядного катиона, что числа переноса ионов лантана в МИП-стекле становятся равными числам переноса ионов натрия в МАП-стекле (рис. 4, зависимости 2, 3).

На рис. 5 и 6 представлены зависимости чисел переноса катионов Na^{2+} и La^{3+} от ионной силы растворов электролитов для микро- и макропористых стекол различного состава. Оказалось, что при постоянной ионной силе и близких величинах среднего радиуса пор (2–2.5 нм и 2.5–3 нм для ПС 8В-НТ МИП и Fe-4-5 МИП соответственно) состав МИП-стекла практически не влияет на число переноса ионов натрия (рис. 5, зависимости 1, 3). Числа переноса ионов La^{3+} в ПС Fe-4-5 МИП меньше, чем в ПС 8В-НТ МИП (рис. 6, зависимости 1, 3), что подтверждает высказанное ранее [12] предположение о разной структуре вторичного кремнезема в порах содержащих и не содержащих магнетит мембран. Более высокий поверхностный заряд и меньшие размеры поровых каналов ПС Fe-4-5 МАП приводят к более высоким, по сравнению с ПС 8В-НТ МАП, значениям чисел переноса ионов Na^+ и La^{3+} (рис. 5 и 6, зависимости 2, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для микро- и макропористых стекол различного состава исследовано влияние заряда противоионов на примере катионов натрия, никеля и лантана (при постоянном анионе Cl^-) на их числа переноса (n_+) в поровых каналах. Для каждого из электролитов наблюдаются классические закономерности: увеличение концентрации равновесного раствора и размера поровых каналов при постоянном составе стекла приводит к снижению значений n_+ вследствие уменьшения вклада ионов ДЭС в транспортные процессы. В самых разбавленных растворах, при ионной силе $I = 10^{-4}$ М, как макропористые, так и микропористые мембраны обладают высокой селективностью – значения n_+ лежат в интервале 0.87–1.0. Следует отметить, что в случае самых концентрированных растворов ($I \geq 0.1$ М) числа переноса многозаряд-

ных катионов Ni^{2+} и La^{3+} меньше, чем в соответствующих свободных растворах, чего не наблюдается в случае хлорида натрия.

Анализ полученных результатов также показывает, что соотношение чисел переноса противоионов в том или ином микропористом стекле обусловлено влиянием на их подвижность структуры находящегося в порах вторичного кремнезема. Это влияние проявляется как при постоянной ионной силе, обеспечивающей одинаковые величины заряда поверхности и степени перекрытия ДЭС в разных электролитах, так и при переменной структуре ДЭС в условиях постоянства эквивалентной концентрации растворов. Для макропористых стекол, в порах которых нет вторичного кремнезема, соотношение величин n_+ становится при $I < 0.1$ М близким к наблюдающемуся в свободных растворах электролитов. Влияние состава микропористых стекол на число переноса противоиона натрия при постоянной ионной силе (одинаковой степени перекрытия ДЭС в поровых каналах) практически отсутствует. В то же время в железосодержащем ПС Fe-4-5 МИП числа переноса противоионов лантана меньше, чем в ПС 8В-МИП, что связано с различной структурой вторичного кремнезема в этих пористых стеклах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят профессора Н.В. Чежину за полезные консультации и И.Н. Анфимову за помощь при получении стекол. Двухфазные стекла были изготовлены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0097-2019-0015).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00544а.

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. Yairi M., Richter C. // Sens. Actuators, A. 2007. V. 137. P. 350.
3. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
4. He F., Liao Y., Lin J., Song J., Qiao L., Cheng Y., Sugio-ka K. // Sensors. 2014. V. 14. P. 19402.
5. Залодаев П.А., Сергеев М.М., Сиверс А.Н., Данилов П.А., Вейко В.П., Кудряшов С.И., Костюк Г.К.,

- Ионин А.А., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 534.
6. *Andreeva Y.M., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Gabysheva U.E. et al., Veiko V.P., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Vocanson F., Itina T.E., Antropova T.V., Medvedev O.S.* // J. Laser Micro/Nanoeng. 2018. V. 13. P. 193.
7. *Veiko V.P., Zakoldaev R.A. Sergeev M.M., Danilov P.A., Kudryashov S.I., Kostiuk G.K., Sivers A.N., Ionin A.A., Antropova T.V., Medvedev O.S.* // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 28152.
8. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Кашипурина Е.А., Пшенико О.А., Антропова Т.В.* // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 446.
9. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 518.
10. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 346.
11. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 306.
12. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 310.
13. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962.
14. *Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремич Е.Н. и др.* Курс физической химии. Т. 2. М.: Химия, 1973.
15. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина.* Л.: Химия, 1981.
16. *Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
17. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
18. *Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Б.П. Никольского.* М.—Л.: Химия, 1966.
19. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. В. 1969. V. 25. P. 925.
20. *Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского.* М.—Л.: Химия, 1965.
21. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
22. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 410
23. *Ермакова Л.Э.* Электроповерхностные явления в нанодисперсных системах. Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУ, 2001.