УЛК 544.774

# СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ В РАСТВОРАХ ХЛОРИЛА НИКЕЛЯ

© 2021 г. Л. Э. Ермакова<sup>1, \*</sup>, А. С. Кузнецова<sup>1, 2</sup>, Т. В. Антропова<sup>2</sup>, А. В. Волкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия <sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: ermakova3182@yandex.ru, l.ermakova@spbu.ru Поступила в редакцию 16.12.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследованы структурные (коэффициент структурного сопротивления, объемная пористость, коэффициент извилистости, коэффициент фильтрации, удельная поверхность) и электрокинетические (удельная электропроводность, потенциал течения, электрофоретическая подвижность частиц) характеристики микро- и макропористых стекол, изготовленных из натриевоборосиликатного двухфазного стекла, в растворах хлорида никеля с ионной силой  $10^{-4}$ –0.3 М. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета значений среднего радиуса пор, коэффициента эффективности, электрокинетического потенциала. Проанализирована зависимость структурных и электрокинетических характеристик пористых стекол от заряда противоиона в ряду  $Na^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $La^{3+}$ .

**DOI:** 10.31857/S0023291221030046

## **ВВЕДЕНИЕ**

Проблема развития современных технологий выдвигает задачу разработки научных основ синтеза новых композитных наноструктурированных материалов с программируемыми рабочими характеристиками для создания сенсорных устройств с различными принципами действия, элементов для нано- и микроэлектроники, оптимизации мембранных и сорбционных процессов [1-14]. В настоящее время возрос интерес к использованию для получения таких материалов пористых кремнеземных матриц (пористых стекол, ПС), причем модифицирующие вещества (металлы, соли и оксиды металлов и др.) могут быть введены либо в структуру самой матрицы, либо в ее поровое пространство. В качестве кремнеземных матриц используются как микропористые (МИП) стекла, полученные вышелачиванием шелочеборосиликатных стекол с двухкаркасной структурой, так и макропористые (МАП) стекла, получаемые из микропористых путем дополнительной щелочной обработки. Расширение круга веществ, применяемых для получения композитов на основе ПС, вызывает интерес к исследованиям как самих композитов в растворах различных электролитов, так и исходных матриц в растворах, содержащих ионы, входящие в состав веществмодификаторов. Изучение структурных и электрокинетических характеристик канальных наноструктур, к которым относятся ПС, в электролитах, содержащих катионы с разной величиной заряда, представляет и самостоятельный интерес для расширения фундаментальных представлений современной коллоидной химии о структуре двойного электрического слоя (ДЭС) и механизмах транспортных процессов в нанопорах.

Выбор хлорида никеля в качестве электролита обусловлен как начавшимися исследованиями возможностей получения никельсодержащих ПС, так и необходимостью дополнения уже проведенных исследований аналогичных образцов ПС в растворах хлоридов, содержащих одно- и трехзарядные противоионы (NaCl, LaCl<sub>3</sub>) [15], изучением равновесных и транспортных характеристик мембран в растворах, содержащих двухзарядные противоионы. Выбор этих катионов обусловлен также и тем, что в исследованной области составов электролитов наличие гидролизованных форм ионов никеля и лантана очень мало их молярные концентрации на 3—4 порядка

меньше, чем молярные концентрации соли (константы гидролиза равны  $10^{-10.92}$  и  $10^{-10.7}$  для  $Ni^{2+}$  и  $La^{3+}$  соответственно [16]).

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высококремнеземные МИП- и МАП-стекла были получены из монолитного двухфазного натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ по методикам, разработанным в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [17—19]. Выщелачивание исследованных образцов (диски диаметром 30 мм и толщиной около 1 мм) проводили в 3 М растворе соляной кислоты; МАП-стекла получали, обрабатывая МИП-стекла 0.5 М раствором КОН. В маркировке мембран указаны условия их получения.

Содержание компонентов в двухфазном стекле и ПС на его основе (в пересчете на оксиды) определяли стандартными химико-аналитическими методами [20—23]:  $B_2O_3$  — потенциометрическим титрованием бороманнитовой кислоты,  $Na_2O$  и  $K_2O$  — пламенной фотометрией на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Scientific, США),  $SiO_2$  — гравиметрически в виде хинолинкремнемолибденового комплекса,  $Al_2O_3$  — объемным трилонометрическим методом. Для перевода в раствор образцы стекол сплавляли с  $Na_2CO_3$  и растворяли в растворах минеральных кислот (HCl,  $H_2SO_4$ ). Погрешность аналитического определения концентрации  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  в стеклах не превышала  $\pm 2$  отн. %,  $SiO_2 - \pm 10$  отн. %.

Структура и состав ПС были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп с полевым катодом Carl Zeiss Merlin) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, спектрометр INCAx-act, Oxford Instruments).

Также для ПС методом БЭТ были определены величины удельной поверхности  $S_0$  (по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией). Измерения удельной поверхности проводили для частиц, полученных путем растирания ПС в агатовой ступке. Погрешность определения величин  $S_0$  не превышала  $1-1.5 \,\mathrm{m}^2/\mathrm{r}$ .

Измерения структурных характеристик влагонасыщенных ПС (мембран) включали определение объемной пористости W весовым методом (весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода  $\pm 2\%$ ) и коэффициента структурного сопротивления  $\beta = \kappa_V/\kappa_M$  ( $\kappa_V$  и  $\kappa_M$  — удельные электропроводности свободного раствора электролита и мембраны соответственно). Для МАП-образца был также определен коэффициент фильтрации G = v/PSt (v — объемная скорость течения жидкости, P — приложенное давление, S — площадь мембраны, t — время) в растворе NiCl<sub>2</sub> с ионной

силой I = 0.1 M ( $I = 0.5 \sum_{i} z_{i}^{2} C_{i}$ , где  $z_{i}$ ,  $C_{i}$  — заряды и концентрации ионов, входящих в состав электролита), что позволило практически исключить влияние электровязкостного эффекта на объемную скорость течения жидкости [19, 24].

Найденные экспериментально структурные параметры  $\Pi C$  были использованы для расчета средних радиусов пор  $r_i$ :

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

где  $\rho_S$  — плотность кремнеземного скелета ПС, и

$$r_{\beta} = \sqrt{8G\eta d_{\rm M}\beta},\tag{2}$$

где  $\eta$  — вязкость флюида. При расчете радиуса пор по уравнению (1) предполагается, что внешняя поверхность пористых частиц не дает заметного вклада в общее значение  $S_0$  [19], а величины, найденные по уравнению (2), относятся только к сквозным порам, по которым проходит как фильтрация жидкости, так и электрический ток.

Величины удельной электропроводности мембран  $\kappa_{\rm M}$  были найдены разностным методом [19, 24] при 20°С (термостат LOIP LT-111). Измерения электропроводности растворов и мембран (измеритель иммитанса E7-21) проводили на переменном токе с частотой 1000 Гц. Погрешность определения величин  $\kappa_{\rm M}$  составляла  $\pm 2-3\%$ . Коэффициенты структурного сопротивления  $\beta$  находили в растворах электролитов с  $I \geq 0.1$  М, в которых влиянием ионов ДЭС на электропроводность порового раствора можно пренебречь. При значениях I < 0.1 М были рассчитаны величины коэффициента эффективности  $\alpha = \kappa_{\rm M} \beta/\kappa_{\rm V}$ , равного отношению удельных электропроводностей порового ( $\kappa = \kappa_{\rm M} \beta$ ) и свободного растворов.

Измерения потенциала течения  $E_{\rm S}$  (мультиметр Fluke 8846A/Su) проводили при  $10^{-4} \le I \le 0.3$  М в нейтральной области рН (5.5-5.7) при внешнем давлении 1-3 атм. Погрешность определения значений  $E_{\rm S}$  для МАП-стекол не превышала 3-5%. Для МИП-стекол в концентрированных растворах погрешность измерений возрастает до 10-15%, что, тем не менее, практически не сказывается на характере концентрационной зависимости электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ), найденного из величины  $E_{\rm S}$ . Электрофоретическую подвижность частиц ПС  $U_{\rm e}$  определяли методом лазерного доплеровского электрофореза (Zetasizer Nano ZS, Malvern) в зависимости от рН (1-7.5) при постоянном солевом фоне.

Величины электрокинетических потенциалов в исследованных системах рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\zeta_{\alpha}^{*} = (\eta \kappa E_{S} / \epsilon \epsilon_{0} P) / f(k r_{\beta}, \zeta_{\alpha}^{*}, \beta^{*}), \qquad (3)$$

$$\zeta^{\rm S} = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} U_{\rm e}. \tag{4}$$

ние Гельмгольца—Смолуховского, включающее учет электропроводности порового раствора к и функцию  $f(kr_{\beta},\zeta_{\infty}^*,\beta^*)$ , учитывающую влияние перекрывания ДЭС на измеряемую величину потенциала течения,  $\beta^* = \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 R^2 T^2 k^2 / F^2 \kappa \eta$ ,  $k = \left[ \left( F^2 \sum_i z_i^2 C_i \right) / \varepsilon \varepsilon_0 RT \right]^{1/2}$ — параметр Дебая,  $z_i$  и  $C_i$ — заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита [25]. Уравнение (4) —

Уравнение (3) — это модифицированное уравне-

Значения рН растворов электролитов измеряли с помощью рН-метра Seven Multi S47-K Mettler Toledo. Растворы готовили на деионизованной воде (система очистки воды Аквалаб AL Plus,  $\kappa_{\rm V} \le 1.5 \times 10^{-6}~{\rm Cm}^{-1}~{\rm cm}^{-1}$ ) с использованием стандарт-титров соляной кислоты и гидроксида натрия, хлорида натрия марки "ос. ч.", а также хлоридов никеля и лантана марки "х. ч.".

уравнение Смолуховского.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические составы базового двухфазного стекла и ПС, найденные прямыми аналитическими методами, представлены в табл. 1. Высокое содержание оксида кремния в конечных продуктах — более 95 мол. % — позволяет отнести полученные ПС к высококремнеземным материалам. Наличие оксида калия в МАП-стекле, по-видимому, связано с тем, что в процессе щелочной обработки МИП-стекла гидроксидом калия часть специфически адсорбированных ионов калия не была удалена при промывке образца.

Поскольку двухвалентные катионы обладают специфичностью по отношению к поверхности оксида кремния, исследования методом ЭДС были проведены для образцов мембран, длительное время контактировавших с растворами хлорида никеля и отмытых при комнатной температуре деионизованной водой в течение нескольких часов. Для этих же мембран были получены фронтальные СЭМ-изображения. Примеры полученных результатов приведены на рис. 1, 2. Оказалось, что фронтальные изображения мембран, контактировавших с растворами NiCl<sub>2</sub>, практически не отличаются от изображений образцов ПС сразу после их получения [26, 27]. ЭДС-анализ не выявил наличия никеля в обоих исследованных образцах МАП-стекла – во всех девяти снятых спектрах наблюдались только пики кислорода и кремния (на рис. 1а и 2 отмечены участки поверхности, для которых снимали ЭДС-спектры). Для МИП-стекол только в одном из 11 спектров на-

**Таблица 1.** Химический состав двухфазного стекла и пористых стекол [15]

Стекло	Состав стекла, мол. %								
	Na <sub>2</sub> O	$B_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O				
8B-HT	6.73	18.28	74.93	0.06	0.00				
8В-НТ МИП	0.48	1.98	97.47	0.07	0.00				
8В-НТ МАП	0.65	3.66	95.30	0.07	0.32				

блюдалось следовое количество никеля (около 0.01 мас. %, рис. 16).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что специфичность двухзарядного катиона никеля к кремнеземной поверхности меньше, чем однозарядного катиона калия, что, в первую очередь, может быть связано с различиями в размерах этих ионов, поскольку степень гидратации ионов  $K^+$  значительно меньше, чем двухзарядных ионов [28].

Структурные характеристики мембран из ПС представлены в табл. 2 и на рис. 3. Для удобства сопоставления параметров ПС в разных электролитах здесь и далее приведены полученные ранее результаты измерений структурных характеристик и электропроводности ПС в растворах NaCl и LaCl<sub>3</sub> [15]. Отметим, что все МИП-стекла имеют практически одинаковые исходные (нижний индекс "исх") — до контакта с электролитами значения объемной пористости, удельной поверхности и среднего размера поровых каналов  $r_{S_{0,\mathrm{HCX}}}$ , что свидетельствует о высокой надежности методик получения высококремнеземных МИПстекол с программируемой морфологией порового пространства. Для параллельных образцов МАП-стекол, выщелоченных в одинаковых условиях, также наблюдается полная воспроизводимость исходных структурных характеристик. Максимальные значения объемной пористости и среднего радиуса пор наблюдались для МАП-стекол, выщелоченных в соляной кислоте.

Анализ полученных результатов показывает, что длительный контакт  $\Pi$ С с растворами хлорида никеля (табл. 2, величины с нижним индексом "кон"), так же как и с растворами других электролитов, приводит к увеличению значений W и среднего радиуса пор  $r_{S_0}$  для МИП-стекол (за счет выхода растворенного вторичного кремнезема из поровых каналов). В то же время параметры МАП-стекол изменяются слабо.

Измерения коэффициента структурного сопротивления в 0.1 М растворах соляной кислоты и хлорида никеля показали (рис. 3, зависимости 4, 5), что значения  $\beta$  для МАП-мембран при контакте с растворами NiCl<sub>2</sub> остаются постоянными в пределах погрешности измерений и не

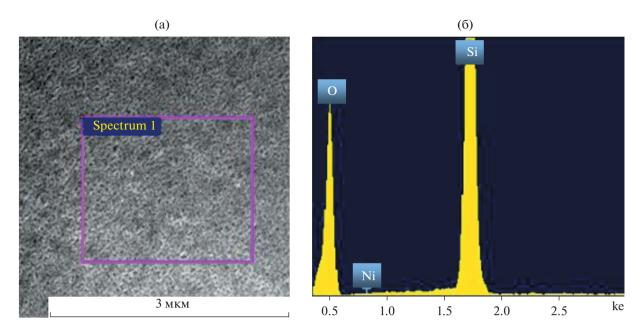
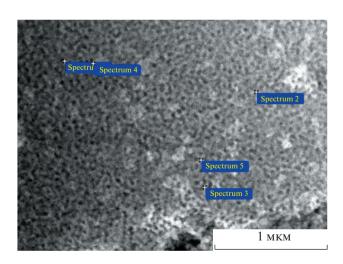


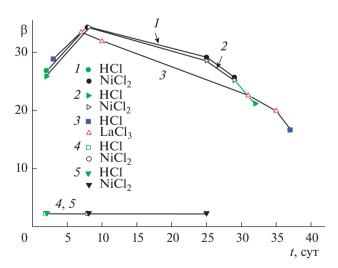
Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности (а) и ЭДС-спектр (б) мембраны 8В-НТ (3 М НСІ) МИП-4.

зависят от химического состава электролита. Для МИП-мембран характер изменений коэффициента структурного сопротивления согласуется с наблюдавшимся в растворах хлорида лантана [15]: переход от раствора HCl к раствору соли вызывает рост величин  $\beta$  (рис. 3, зависимости I-3). Это может быть вызвано изменениями структуры находящегося в порах вторичного кремнезема. Отметим также, что значения коэффициента структурного сопротивления для параллельных образцов МИП-мембран (8В-НТ (3 М HCl) МИП-3, 4) близки между собой, так же как и величины коэффициента эффективности  $\alpha$ , которые будут рассмотрены ниже.



**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности мембраны 8В-НТ (3 М HCl) МАП-3.

Уменьшение значений коэффициента структурного сопротивления в растворах  $NiCl_2$  составляет 15—17% от исходной величины, что значительно меньше, чем в растворах  $LaCl_3$  (около 30%). Полученные результаты свидетельствует о том, что растворение вторичного кремнезема в растворах  $LaCl_3$  протекает более интенсивно, чем в растворах  $NiCl_2$ , следовательно, тип противоиона оказывает существенное влияние на морфологию



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента структурного сопротивления мембран от времени контакта с растворами электролитов. I-8B-HT (3 M HCl) МИП-3; 2-8B-HT (3 M HCl) МИП-4, 3-8B-HT (3 M HCl) МИП-2 [15], 4-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-3, 5-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-4.

Мембрана, электролит		$W_{\text{ucx}}$	$W_{\scriptscriptstyle  ext{KOH}}$	Кисх	$K_{\text{кон}}$	$S_{0, \text{ ucx}},$ $M^2/\Gamma$	$r_{S_0,\text{MCX}}$ ,	$S_{0,  { m кон}},$ м <sup>2</sup> /г	$r_{S_0,  ext{KOH}}$ ,
8B-HT (3 M HCl) МИП-1, NaCl [15]	0.095	0.24	0.28	2.59	2.41			153.5	2.3
8B-HT (3 M HCl) МИП-2, LaCl <sub>3</sub> [15]	0.099	0.24	0.31	2.81	2.15	210	1.2	122	3.4
8В-НТ (3 М НСІ) МИП-3, NiCl $_2$	0.098	0.23	0.26	2.83	2.61	219	1.3	168	2.0
8В-НТ (3 М HCl) МИП-4, NiCl $_2$	0.098	0.24	0.27	2.85	2.60			165	2.0
8В-НТ (3 M HNO <sub>3</sub> , 0.5 M KOH) МАП-1, NaCl [15]	0.099	0.51	0.52	1.29	1.27	10 5	19.7	50	20.2
8В-НТ (3 M HNO <sub>3</sub> , 0.5 M КОН) МАП-2, LaCl <sub>3</sub> [15]	0.103	0.51	0.53	1.25	1.26	48.5		52.5	19.9
8В-НТ (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-3, NiCl <sub>2</sub>	0.097	0.62	0.62	1.20	_	58 25.5 24.4		57	26.9
8В-НТ (3 М HCl, 0.5 М КОН) МАП-4, NiCl $_2$	0.098	0.61	0.61	1.20	1.20				25.5

Таблица 2. Структурные параметры мембран из пористых стекол

порового пространства при контакте с электролитом.

Расчет коэффициента извилистости K, равного отношению длины сквозной поры к толщине мембраны ( $K^2 = \beta W$  [19]), показывает (табл. 2), что в растворах NiCl<sub>2</sub>, так же как и в растворах NaCl и LaCl<sub>3</sub>, K уменьшается во времени для МИП-мембран в согласии с изменениями других структурных параметров и остается постоянным для МАП-мембраны.

Средний радиус сквозных пор  $r_{\beta, \text{ исх}}$  для мембраны 8В-НТ (3 М НС1, 0.5 М КОН) МАП-4, рассчитанный по уравнению (2), оказался равным 23.3 нм ( $G_{\text{исx}} = 2.73 \times 10^{-10} \, (\text{см}^2 \, \text{с})/\text{г}$ ), что близко к величине среднего радиуса пор, найденного из измерений удельной поверхности.

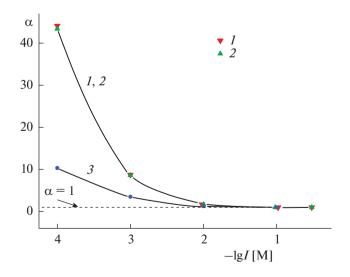
Результаты расчетов коэффициентов эффективности  $\alpha$  (найденных с учетом временной зависимости величин  $\beta$ ) для МИП- и МАП-мембран в растворе хлорида никеля приведены на рис. 4.

На рис. 5, 6 представлено сопоставление коэффициентов эффективности мембран в растворах разных электролитов. Видно, что значения  $\alpha$  уменьшаются с ростом размера поровых каналов при переходе от микропористой мембраны к макропористой (при I = const). Аналогичный эффект имеет место при увеличении ионной силы I растворов NaCl, NiCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub> для каждой из исследованных мембран в согласии с классическими теоретическими представлениями о вкладе ионов ДЭС в электропроводность порового раствора, который уменьшается с ростом электрокинетического радиуса  $r_{\beta}/\delta$  ( $\delta = [(\epsilon \epsilon_0 RT/F^2 2I)^{1/2} -$  приведенная толщина ДЭС).

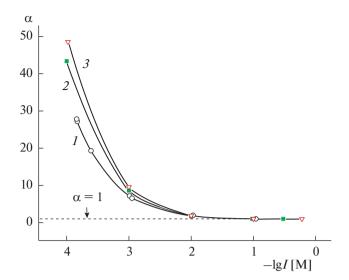
Анализ полученных результатов также показывает, что увеличение заряда противоиона приводит к росту величин α как для микропористых, так и для макропористых стекол при постоянной ионной силе, т.е. при постоянной приведенной

толщине ДЭС, в области  $I \le 10^{-2}$  М. На соотношение величин электропроводности порового и свободного растворов влияет комплекс различных факторов. Он включает различия в концентрации ионов и их подвижности в поровых каналах и в равновесном электролите, которые, в свою очередь, зависят как от параметров самих ионов, так и от заряда поверхности каналов, и, в случае МИП-стекол, от структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве.

В свободном растворе эквивалентные электропроводности и, следовательно, подвижности катионов  $Ni^{2+}$  несколько выше, чем катионов  $Na^+$  — при предельном разбавлении они равны 50.1 и 54  $Om^{-1}$  г-экв<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> соответственно, а подвижность ионов  $La^{3+}$  существенно выше — 69.7  $Om^{-1}$  г-экв<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> [29]. В МИП-стеклах в обла-



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента эффективности мембран от ионной силы растворов NiCl<sub>2</sub>: I-8B-HT (3 M HCl) МИП-3, 2-8B-HT (3 M HCl) МИП-4, 3-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-4.

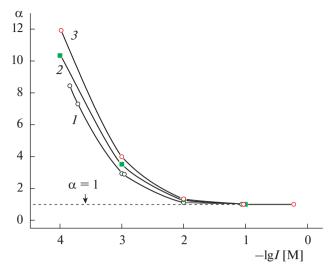


**Рис. 5.** Зависимости коэффициентов эффективности микропористых стекол от ионной силы электролитов. I-8B-HT (3 M HCl) МИП-1, NaCl [15]; 2-8B-HT (3 M HCl) МИП-4, NiCl<sub>2</sub>; 3-8B-HT (3 M HCl) МИП-2, LaCl<sub>3</sub> [15].

сти  $I \le 10^{-2}$  М электрокинетические радиусы малы ( $r_{\beta}/\delta < 1.1$ ), что соответствует высокой степени перекрывания ДЭС. Следовательно, концентрация коионов хлора в порах незначительна, и удельная электропроводность порового раствора практически полностью зависит от концентрации и подвижности противоионов.

Как было обнаружено ранее, для МИП-стекол поверхностный заряд  $|\sigma_0|$  в присутствии различных противоионов является функцией электрокинетического радиуса, а при постоянном химическом составе электролита возрастает с увеличением размеров пор [30, 31]. В нашем случае размеры пор МИП-стекол в растворах хлоридов натрия и никеля практически одинаковы. Это означает близость как электрокинетических радиусов, так и поверхностных зарядов  $|\sigma_0|$ , и наблюдающееся соотношение коэффициентов эффективности, по-видимому, обусловлено ростом эквивалентной электропроводности противоиона при переходе от  $Na^+$  к  $Ni^{2+}$ .

Поскольку величины среднего радиуса пор для мембраны 8В-НТ (3 М НСІ) МИП-2, исследовавшейся в растворах хлорида лантана, несколько выше, то и поверхностный заряд  $|\sigma_0|$  в этом случае может быть больше, чем в растворах хлоридов натрия и никеля. Незначительный рост величин  $\alpha$  в растворах LaCl<sub>3</sub> по сравнению с растворами NiCl<sub>2</sub> свидетельствует о максимальном среди исследованных электролитов снижении эквивалентной электропроводности и подвижности ионов La<sup>3+</sup> в поровом растворе по сравнению с равновесным раствором. Это может быть вызвано рядом при-



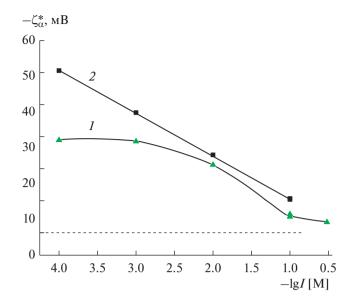
**Рис. 6.** Зависимости коэффициента эффективности макропористых стекол от ионной силы электролитов. 1-8B-HT (3 M HNO<sub>3</sub>, 0.5 M KOH) MAП-1, NaCl [15]; 2-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) MAП-4, NiCl<sub>2</sub>; 3-8B-HT (3 M HNO<sub>3</sub>, 0.5 M KOH) MAП-2, LaCl<sub>3</sub> [15].

чин — усилением электростатического взаимодействия противоионов с поверхностью поровых каналов, большей специфичностью трехзарядного катиона и его бо́льшим стоксовским радиусом [28], а также изменениями структуры вторичного кремнезема.

В МАП-стеклах, в поровых каналах которых вторичный кремнезем отсутствует, заряд поверхности перестает зависеть от размеров каналов [30, 31] и должен определяться, в первую очередь, ионной силой электролита, поэтому можно ожидать, что при постоянной ионной силе поверхностные заряды МАП-стекол в исследованных растворах будут близки между собой. Средняя по поре подвижность противоиона в этом случае зависит от его специфичности, с ростом которой увеличивается степень заполнения штерновского слоя, подвижность ионов в котором меньше, чем в диффузной части ДЭС. Рост среднего радиуса пор при  $|\sigma_0|$  = const (МАП-стекло в растворах NiCl<sub>2</sub>) должен приводить к уменьшению вклада ионов ДЭС в проводимость и снижению значений а. Сочетание действующих факторов приводит к тому, что значения коэффициента эффективности в исследованных системах МАП-стекло/растворы хлоридов равномерно увеличиваются с ростом заряда катиона.

Зависимости электрокинетических потенциалов, найденных по уравнению (3) из величин потенциалов течения, от ионной силы электролитов приведены на рис. 7-9.

Для микро- и макропористой мембран в растворах хлорида никеля (рис. 7) наблюдается

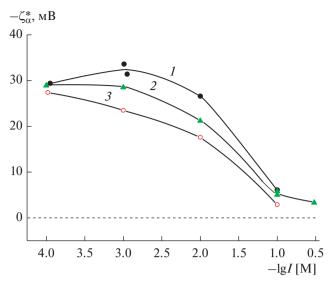


**Рис. 7.** Зависимости электрокинетического потенциала ПС от ионной силы растворов NiCl<sub>2</sub>. I-8B-HT (3 M HCl) МИП-4; 2-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-4.

обычный для ПС характер зависимости  $\zeta_{\alpha}^*$ -потенциала от концентрации электролита. Для МИП-стекла в разбавленных растворах величины  $\left|\zeta_{\alpha}^*\right|$  перестают возрастать, что может быть связано как с изменением границы скольжения в поровых каналах вследствие роста степени набухания вторичного кремнезема, так и с недостаточной строгостью теории при малых значениях электрокинетического радиуса. Для МАП-стекла наблюдается соответствующая теоретическим представлениям о структуре ДЭС линейная зависимость  $\zeta_{\alpha}^*$ —lg I.

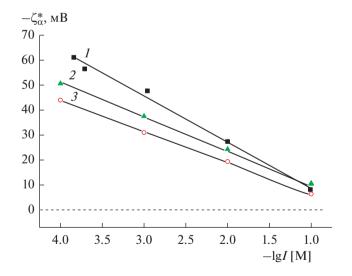
Интересно отметить, что двухзарядные противоионы Ni<sup>2+</sup> обладают значительно меньшей специфичностью к кремнеземной поверхности, чем практически не гидратированные однозарядные катионы цезия. В растворе CsCl с I = 0.1 М при pH 5.7 (таком же, как и в растворах NiCl<sub>2</sub>) знак электрокинетического потенциала изменялся на положительный вследствие сверхэквивалентной адсорбции противоионов в штерновском слое [29, 32, 33]. Этого не наблюдалось в растворах хлорида никеля ни при  $I = 0.1 \, \mathrm{M}$ , ни при увеличении I до 0.3 M (C = 0.1 моль/л). По-видимому, в штерновском слое в растворах NiCl<sub>2</sub> находятся частично гидратированные ионы никеля, поскольку собственный размер иона Ni<sup>2+</sup> в 2 раза меньше, чем иона цезия (0.078 и 0.165 нм соответственно [16]).

Сопоставление результатов расчета электрокинетических потенциалов в растворах, содержа-

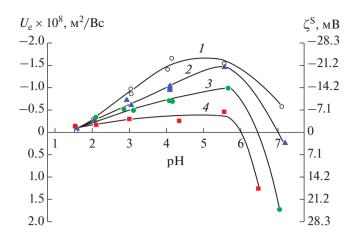


**Рис. 8.** Зависимости электрокинетического потенциала микропористых стекол от ионной силы электролитов. I-8B-HT (3 M HCl) МИП-1, NaCl; 2-8B-HT (3 M HCl) МИП-4, NiCl<sub>2</sub>; 3-8B-HT (3 M HCl) МИП-2, LaCl<sub>3</sub>.

щих различные противоионы (рис. 8, 9), показывает, что как в микро-, так и в макропористых стеклах увеличение заряда противоиона при I= = const вызывает уменьшение величин  $\left|\zeta_{\alpha}^{*}\right|$ , при этом вид противоиона не влияет на характер зависимостей  $\zeta_{\alpha}^{*}$ —lg I. Уменьшение абсолютных значений электрокинетического потенциала при



**Рис. 9.** Зависимости электрокинетического потенциала макропористых стекол от ионной силы электролитов. I-8B-HT (3 M HNO<sub>3</sub>, 0.5 M KOH) МАП-1, NaCl; 2-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП-4, NiCl<sub>2</sub>; 3-8B-HT (3 M HNO<sub>3</sub>, 0.5 M KOH) МАП-2, LaCl<sub>3</sub>.



**Рис. 10.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц пористого стекла 8В-НТ (3 М HCl) МИП от рН на фоне растворов NiCl<sub>2</sub> при различной ионной силе:  $I-10^{-4}$  M,  $2-10^{-3}$  M,  $3-10^{-2}$  M,  $4-10^{-1}$  M.

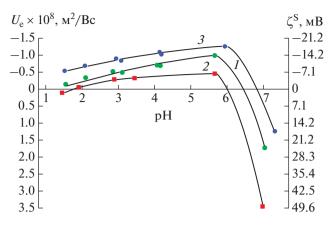
одинаковых величинах поверхностного заряда, в первую очередь, связано со степенью заполнения штерновского слоя, которая возрастает с ростом заряда катиона, а для МИП-стекол на величине

 $|\zeta_{\alpha}^*|$  сказывается также и структура вторичного кремнезема. Следует учитывать тот факт, что при постоянной ионной силе с ростом заряда противоиона молярная концентрация уменьшается при переходе от растворов NaCl к растворам NiCl<sub>2</sub> в три раза, а при переходе к растворам LaCl<sub>3</sub> в 6 раз. Это может приводить к увеличению степени набухания вторичного кремнезема, смещению границы скольжения к центру поры и уменьше-

нию значений  $|\zeta_{\alpha}^*|$ . Сделанные при анализе величин электрокинетического потенциала выводы согласуются с результатами измерений электропроводности мембран и подтверждают высказанные предположения о причинах влияния заряда противоиона на величину коэффициента эффективности.

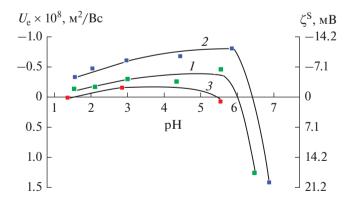
Результаты измерений электрофоретической подвижности частиц ПС в растворах хлоридов никеля и лантана, а также рассчитанные по уравнению (4) величины электрокинетического потенциала  $\zeta^S$  представлены на рис. 10—12. Видно, что характер зависимостей  $\zeta^S$ —рН при постоянном солевом фоне резко отличается от наблюдавшегося в растворах NaCl [34], в которых значения  $U_e$  в исследованной области рН отрицательны и растут по абсолютной величине по мере смещения из кислой области в щелочную.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ,  $\zeta^S = 0$ ) для силикатных ПС в растворах NaCl лежит в области рН 0.5—1.5. В растворах электролитов, содержащих многозарядные противоионы, у кремнезем-



**Рис. 11.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц ПС от рН на фоне различных электролитов с  $I=10^{-2}$  М. I-8B-HT (3 M HCl) МИП, NiCl<sub>2</sub>; 2-8B-HT (3 M HCl) МИП, LaCl<sub>3</sub>; 3-8B-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП, NiCl<sub>2</sub>.

ной поверхности существуют две ИЭТ. Первая ИЭТ в растворах хлорида никеля для МИП-стекла (рис. 10) наблюдается в кислой области, при р $H_{\text{ИЭТ-1}} \approx 1.6$  и практически не зависит от концентрации электролита. При увеличении рН сначала наблюдается рост отрицательных значений  $\zeta^S$ , а затем их уменьшение. Таким образом, в кислой области рН при малых отрицательных зарядах поверхности ПС двухзарядный противоион ведет себя практически как индифферентный (ИЭТ не зависит от концентрации фонового раствора). С ростом отрицательных величин  $\sigma_0$  при смещении рН в щелочную область у поверхности быстро накапливаются двухзарядные положительные ионы, возрастает степень заполнения штернов-



**Рис. 12.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц ПС от рН на фоне различных электролитов. I-8В-HT (3 M HCl) МИП, NiCl<sub>2</sub>,  $I=10^{-1}$  M; 2-8В-HT (3 M HCl) МИП, LaCl<sub>3</sub>, I=0.6 M; 3-8В-HT (3 M HCl, 0.5 M KOH) МАП, NiCl<sub>2</sub>,  $I=10^{-1}$  M.

ского слоя, что при  $I \ge 10^{-3}$  М в исследованной области рН приводит к появлению второй ИЭТ (ИЭТ-2). При дальнейшем росте  $|\sigma_0|$  адсорбция противоионов в штерновском слое становится сверхэквивалентной и  $\zeta^S$ -потенциал изменяет знак на положительный. Смещение ИЭТ-2 в кислую область с ростом ионной силы связано как с тем, что при рН = const растет величина поверхностного заряда  $|\sigma_0|$ , так и с тем, что, в согласии с теоретическими представлениями, с ростом концентрации электролита заряд слоя Штерна увеличивается быстрее, чем заряд диффузного слоя.

На рис. 11, 12 приведены результаты электрофоретических измерений для МИП- и МАП-стекол. Видно, что увеличение среднего радиуса пор при постоянной ионной силе раствора хлорида никеля приводит к росту абсолютных значений подвижности частиц и электрокинетического потенциала, что согласуется с результатами определения величин ζ методом потенциала течения (зависимости 1, 3). Видно также, что увеличение размеров поровых каналов, при прочих равных условиях, приводит к смещению ИЭТ в щелочную область на 0.4 единицы рН. Это может быть вызвано как различиями в структуре порового пространства МИП- и МАП-стекол, так и тем, что поверхностный заряд  $|\sigma_0|$  возрастает при переходе от микро- к макропористому стеклу.

Сопоставление величин  $\zeta^S$  МИП-стекол в растворах хлоридов никеля и лантана показывает, что положения первой ИЭТ в этих электролитах близки между собой, что подтверждает вывод о том, что при малых величинах поверхностного заряда многозарядные ионы не проявляют своей специфичности. Смещение ИЭТ в растворах хлорида лантана в кислую область по сравнению с растворами хлорида никеля подтверждает предположение о более быстром заполнении штерновского слоя с ростом заряда противоиона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование структурных и электрокинетических характеристик микро- и макропористых силикатных стекол в растворах хлорида никеля в широкой области значений ионной силы,  $10^{-4}$ –0.3 М. Экспериментальные данные использованы для расчета средних радиусов пор, коэффициентов структурного сопротивления, коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками аналогичных пористых стекол в растворах хлоридов натрия и лантана, что позволило проанализировать влияние противоионов с различной величиной заряда на свойства мембран из ПС. Измерения проводили при постоянной ионной силе растворов электролитов различного состава, т.е. при постоянной приведенной толщине ДЭС, что обеспечивало практически одинаковую степень их перекрывания для мембран одного типа (микро- или макропористых).

Показано, что рост заряда противоиона приводит к более интенсивным изменениям структурных параметров микропористых мембран при длительном контакте с растворами электролитов вследствие увеличения степени набухания вторичного кремнезема в поровых каналах, что облегчает его растворение и выход в раствор. Изменение морфологии порового пространства, а также усиление взаимодействия противоиона с поверхностью, приводящее к росту заполнения штерновского слоя с увеличением заряда катиона, приводит при постоянной ионной силе к уменьшению абсолютных значений электрокинетического потенциала в ряду Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, La<sup>2+</sup>.

В присутствии обоих многозарядных противоионов для кремнеземной поверхности наблюдаются две ИЭТ. Первая — в кислой области, близкая к ИЭТ в растворе индифферентного электролита, вторая — в нейтральной области рН, причем положение р $H_{\rm ИЭТ-2}$  зависит от типа стекла, концентрации и вида противоиона. Изменение знака электрокинетического потенциала с отрицательного на положительный при р $H > pH_{\rm ИЭТ-2}$  связано со сверхэквивалентной адсорбцией противоионов в слое Штерна.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (Междисциплинарный ресурсный центр по направлению "Нанотехнологии", "Криогенный отдел"). Пористые стекла изготовлены в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН) (тема № 0097-2019-0015). Химический анализ стекол выполнен в группе аналитической химии Лаборатории физической химии стекла ИХС РАН.

#### 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., Антро- пова Т.*В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
- 2. Enke D., Janowski F., Schwieger W. // Microporous Mesoporous Mater. 2003. V. 60. P. 19.

- 3. *Yairi M., Richter C.* // Sens. Actuators, A. 2007. V. 137. P. 350.
- 4. Cheong S.-W., Mostovoy M. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 13.
- 5. Evstrapov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V. // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
- Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 1407.
- Zhou S., Lei W., Jiang N., Hao J., Wu E., Zeng H., Qiu J. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 4603.
- Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 317.
- He F., Liao Y., Lin J., Song J., Qiao L., Cheng Y., Sugioka K. // Sensors. 2014. V. 14. P. 19402.
- Rybak A., Kaszuwara W. // J. Alloys Compd. 2015.
   V. 648. P. 205.
- Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R. // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 447.
- 12. Podoynitsyn S.N., Sorokina O.N., Kovarski A.L. // J. Magn. Magn. Mat. 2016. V. 397. P. 51.
- 13. Andreeva Y.M., Sergeev M.M., Zakoldaev R.A., Gabysheva U.E., Veiko V.P., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Vocanson F., Itina T.E., Antropova T.V., O.S. Medvedev // J. Laser Micro/Nanoeng. 2018. V. 13. P. 193.
- Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. // J. Lumin. 2018. V. 193. P. 29.
- Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. С. 310.
- 16. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
- Zhdanov S.P. // Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd. 36. S. 817.
- Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. С. 25.

- 19. 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.
- 20. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
- 21. Пирютко // Журн. аналит. хим. 1970. Т. 25. С. 136.
- 22. Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф. // Стекло и керамика. 1981. № 8. С. 30.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2004.
- Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В. Муртузалиева Ф.Г. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 594.
- 25. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. P. 136.
- 26. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 518.
- 27. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. // Colloids Surf. A. 2019. V. 576. P. 91.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
- 29. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.—Л.: Химия, 1965.
- 30. *Ермакова Л.Э.* Электроповерхностные явления в нанодисперсных системах. Дис. ... докт. хим. наук СПб.: СПбГУ, 2001.
- 31. Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. Сидорова М.П. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 8.
- Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Жура Н.А. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 798.
- 33. *Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Богданова Н.Ф.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 453.
- 34. *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.