

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЮ ПОР ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. В. А. Крейсберг<sup>1</sup> \*, М. Ю. Конон<sup>2</sup>,  
Е. Ю. Бразовская<sup>2</sup>, И. А. Дроздова<sup>2</sup>, Т. В. Антропова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 Россия

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

\*e-mail: vkreisberg@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Методом низкотемпературной равновесной адсорбции и десорбции азота изучены пористая структура и морфология пористого стекла (ПС) состава (мас. %)  $1.54\text{Na}_2\text{O} \cdot 6.02\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 82.24\text{SiO}_2 \cdot 10.20\text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от кислотной обработки исходного двухфазного стекла и механического измельчения ПС, которое получали путем сквозного кислотного выщелачивания ликвировавшего железосодержащего натриевоборосиликатного стекла с двухкаркасной структурой. Установлено, что все исследованные образцы ПС характеризуются полимодальным распределением мезопор и наличием микропор. Основные моды размеров устьев мезопор (по изотермам десорбции) составляют 3.6–3.8 и 23–25 нм. Размеры микропор равны 1.1–1.4 нм. Рассчитанный структурный коэффициент указывает на то, что мезопоры обладают преимущественно цилиндрической формой. Сравнение мод на кривых распределения, полученных из данных по адсорбции и десорбции, указывает на наличие бутылкообразных и конусообразных пор. Механическое измельчение ПС до порошкообразного состояния, не изменяя в целом общего вида адсорбционно-десорбционной изотермы, увеличивает объем мезопор за счет вскрытия внутренних тупиковых пор и уширяет моду 24 нм ликвационных каналов. Увеличение времени кислотного выщелачивания при кипячении с 7 до 14 ч приводит к росту объема мезопор на 35%, а среднего диаметра мезопор на 25%. Доля микропор в общем объеме пор уменьшается при этом примерно на 10%, а мода 8.0 нм возрастает. Полученные результаты могут быть полезны для отработки режимов синтеза и расширения областей применения ПС с магнитными свойствами.

DOI: 10.31857/S0023291222010062

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущий в 21-ом веке практический и научный интерес к пористым стеклам (ПС) связан с их уникальными свойствами и расширяющимися областями применения [1]. ПС обладают такими ценными качествами, как химическая, термическая и микробиологическая стабильность, оптическая прозрачность в видимой части спектра, возможность широкого варьирования размера мезопор. ПС используются в качестве мембран, адсорбентов, носителей катализаторов, наноконструктивов, при изготовлении микрофлюидных чипов, биохемосенсоров, оптических и лазерных систем [2–7].

Высококремнеземные ПС получают путем сквозного избирательного химического травления двухфазных щелочноборосиликатных стекол. Для успешного синтеза ПС необходимо наличие двухкаркасной структуры ликвационных фаз, что достигается путем специальной термической обработки стекол после варки. При кислотном выщелачивании щелочноборатные компоненты химически нестойкой фазы удаляются, а кремнеземная фаза образует каркас ПС со сквозной пористостью. Нестойкая фаза также содержит определенную долю кремнезема, который после кислотного выщелачивания остается в поровом пространстве в виде коллоидных образований (глобул так называемого “вторичного кремнезема”) [8, 9].

Особое внимание в последние годы привлекают железосодержащие натриевоборосиликатные (ЖНБС) стекла. Такие стекла склонны к кристаллизации магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), обладающего ферромагнитными свойствами, что определяет их потенциальное применение в медицине [10], спинтронике [11–13], в качестве составных частей электрических плит индукционного нагрева [14] и т.д. В частности, двухфазные ЖНБС-стекла, содержащие магнетит в кремнеземном каркасе, были использованы для получения магнитных ПС путем кислотного выщелачивания [11, 15, 16]. Такие ПС являются перспективными матрицами для создания композиционных материалов типа “носитель–допант”. Например, заполнение порового пространства магнитных ПС сегнетоэлектриками позволяет получить материалы с одновременным сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением. Такого рода композиты с мультиферроидными свойствами представляют интерес с точки зрения их применения при создании сенсоров, различных датчиков, а также элементов энергонезависимой памяти и долговечных носителей записи с высокой стабильностью и надежностью (FeRAM, FLESH-память) и т.д. [17].

Для успешного синтеза и дальнейшего применения материалов на основе ПС необходимо иметь сведения о параметрах порового пространства в зависимости от различных факторов, таких как условия получения ПС, их дальнейшая механическая обработка и других. Ранее для ЖНБС-стекол с постоянным содержанием кремнезема (70 мол. %  $\text{SiO}_2$ ) была изучена химическая устойчивость, получены ПС в виде пластин и определены их некоторые структурные параметры [17–19]. Однако тонкая структура порового пространства ЖНБС-стекол, морфология их пор детально еще не исследовались. Структура пор определяет важнейшие свойства ПС: диффузионные, сорбционные, оптические, адгезионные, капиллярные, каталитические [1, 8, 20–23].

Целью этой работы является детальное изучение пористой структуры и морфологии пор железосодержащих ПС на примере стекла состава (мас. %)  $1.54\text{Na}_2\text{O} \cdot 6.02\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 82.24\text{SiO}_2 \cdot 10.20\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащего магнетит [17], и влияния на структуру пор механического измельчения ПС и длительности кислотного выщелачивания двухфазного стекла. Полученные результаты могут быть полезны для отработки режимов синтеза и расширения областей применения ПС с магнитными свойствами.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были 3 образца железосодержащего ПС, полученные путем сквозного кислотного выщелачивания ликвировавшего ЖНБС-стекла с двухкаркасной структурой. Исход-

ное однофазное стекло было синтезировано методом варки из шихты с последующим отжигом для снятия внутренних напряжений по методике, описанной в работах [17, 19]. Стекло было выработано в форме блоков. Согласно данным анализа исходное стекло до выщелачивания имело следующий состав (мол. %):  $5.80\text{Na}_2\text{O} \cdot 13.63\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.84\text{SiO}_2 \cdot 9.72\text{Fe}_2\text{O}_3$  (обозначение стекла – К12). Для формирования двухфазной (двухкаркасной) ликвационной структуры с взаимопроникающими фазами стекло было подвергнуто тепловой обработке при  $550^\circ\text{C}$  в течение 144 ч. После этого блоки были механически обработаны для получения образцов в виде пластин необходимых размеров. Из этих пластин были изготовлены полированные образцы размером  $10 \times 10 \times 1$  мм. Полированные образцы двухфазного стекла до химического травления не обладали сквозной пористостью.

С помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ранее было установлено равномерное распределение компонентов по толщине образцов исходных натриевоборосиликатных стекол (включая стекла, легированные оксидами железа, близкие по составу к стеклу К12), а также полученных из них ПС (см., например, [24]). Таким образом, химический состав поверхности ПС соответствует химическому составу его объема.

Условия получения образцов ПС, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Кислотное выщелачивание двухфазного стекла К12 для формирования сквозной пористости проводилось его кипячением в 3 М водном растворе  $\text{HCl}$  (табл. 1). Два образца (К12-7<sub>пл</sub> и К12-14<sub>пл</sub>) из трех исследованных представляли собой полированные пластины размером  $10 \times 10 \times 1$  мм, различающиеся продолжительностью травления в  $\text{HCl}$  – 7 и 14 ч соответственно (табл. 1). Измельченный образец К12-7<sub>пор</sub> был получен из образца К12-7<sub>пл</sub> растиранием в ступке до порошка со средним размером частиц около 20 мкм. Размер частиц был определен с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Структура двухфазного стекла до выщелачивания была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ЭМ-125 (ОАО SELMI, Россия) при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность ~ 10 нм) с использованием метода платино-угольных реплик, в соответствии с процедурой, описанной в [8, с. 68].

Структурные характеристики и морфологию пор железосодержащих ПС исследовали путем анализа равновесных изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре жидкого азота (77 К), полученных с помощью анализатора NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США). Изотермы измеряли в диапазоне изменения относительного давления  $p/p^0 = 0.005–0.988$ , что позволило регистрировать мезопоры (размером от 2 до 50 нм по

**Таблица 1.** Условия получения образцов ПС, исследованных в работе

Номер образца	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Обозначение образца	K12-7 <sub>пл</sub>	K12-7 <sub>пор</sub>	K12-14 <sub>пл</sub>
Геометрия образца	Пластина	Порошок	Пластина
Размеры	10 × 10 × 1 мм	≈20 мкм	10 × 10 × 1 мм
Химический состав (мас. %)	1.54Na <sub>2</sub> O · 6.02B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 82.24SiO <sub>2</sub> · 10.20Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Анализ не проводился
Режим синтеза	Выщелачивание в 3 М водном растворе HCl при кипячении (7 ч) с последующей промывкой дистиллированной водой (5 сут) и сушкой при 120°C в сушильном шкафу (1 ч)	Выщелачивание в 3 М водном растворе HCl при кипячении (7 ч), выдержка в кислоте при комнатной температуре (16.5 ч) и дальнейшее кипячение (7 ч) с последующей промывкой в дистиллированной воде (5 сут) и сушкой при 120°C (1 ч); общее время химического травления – 30.5 ч, из них при кипячении – 14 ч*	
Механическая обработка после выщелачивания	Нет	Измельчение в яшмовой ступке	Нет

\* Ранее при выщелачивании натрийборосиликатного стекла близкого состава было показано [24], что при установлении стационарного режима выщелачивания при постоянной температуре увеличение времени кислотной обработки стекла не влияет на скорость его выщелачивания.

номенклатуре IUPAC [26]) и крупные микропоры (1–2 нм).

С ростом относительного давления происходит последовательное заполнение микропор в области низких давлений, монослойная адсорбция в области БЭТ, а при средних и высоких значениях относительного давления заполняются мезопоры по механизму капиллярной конденсации [27].

Анализ мезопор из изотерм адсорбции и десорбции азота при 77 К в области средних и высоких значений относительного давления проводился в соответствии с механизмом капиллярной конденсации с использованием модифицированного метода Баррета–Джойнер–Халенды (ВЖН). Микропоры диагностировали в соответствии с механизмом объемного заполнения в области низких относительных давлений азота, используя зависимость парциального давления от диаметра микропор, найденную методом функционала плотности [28, 29].

Экспериментальные равновесные изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К, объединяющие как область средних и высоких относительных давлений, так и область низких давлений, аппроксимировались пятимодальным уравнением с функциями Больцмана [28–30]:

$$a(p) = \sum_{i=1}^5 \frac{a_i^0}{1 + \left(\frac{d_i}{d(p)}\right)^{1/\ln s_i}} + a_s + a_0,$$

где  $a$  – величина адсорбции при давлении  $p$ ,  $a_i^0$  – максимальная адсорбция при объемном запол-

нении для каждого вида пор,  $d_i$  – эффективный диаметр пор каждой моды,  $d(p)$  – зависимость диаметра пор от парциального давления, при котором происходит их объемное заполнение,  $s$  – параметр в функции Больцмана, характеризующий ширину пика на дифференциальной кривой распределения,  $a_s$  – адсорбция на внутренней поверхности пор,  $a_0$  – адсорбция на внешней поверхности образца ПС. В соответствии с идеологией метода ВЖН при расчете учитывалось уменьшение внутренней поверхности пор при их объемном заполнении. Также учитывались рост адсорбции на малой внешней поверхности ПС и новые данные по зависимости толщины адсорбционной пленки от давления [31].

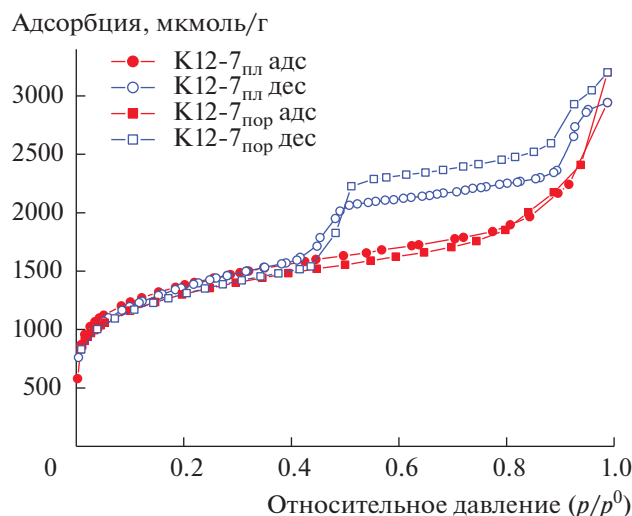
Соответствующие дифференциальные кривые распределения по диаметрам пор, полученные из интегральных равновесных изотерм адсорбции, описываются уравнением

$$\frac{\partial(a)}{\partial(\lg d)} = \sum_{i=1}^5 \frac{a_i^0 \left(\frac{d_i}{d}\right)^{1/\ln s_i}}{\lg s_i \left[1 + \left(\frac{d_i}{d}\right)^{1/\ln s_i}\right]^2}.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Образец K12-7<sub>пл</sub>

Адсорбционно-десорбционные изотермы для образца K12-7<sub>пл</sub> (рис. 1) ближе всего к IV типу по классификации IUPAC [32] с характерной для мезопористых тел капиллярной конденсацией и пет-



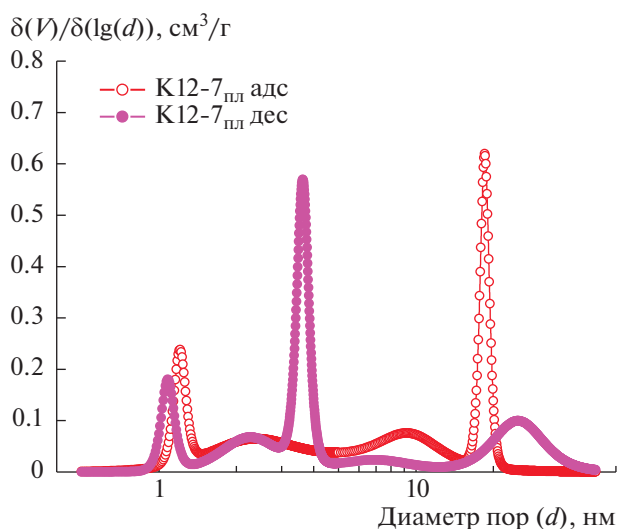
**Рис. 1.** Изотермы адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К на ЖНБС ПС К12 в виде пластины и порошка после кислотного выщелачивания в течение 7 ч, образцы К12-7<sub>пл</sub> и К12-7<sub>пор</sub>.

лей гистерезиса. Десорбционная ветвь указывает на полимодальный характер распределения устьев пор по размеру с двумя основными модами. Крутой подъем изотермы в области малых относительных давлений свидетельствует о наличии микропор.

В соответствии с идеологией метода ВЈН, зная плотность жидкого азота при 77 К ( $34.67 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), рассчитывали дифференциальные кривые распределения объема пор  $V$  по их диаметрам  $d$  путем аппроксимации изотерм адсорбции и десорбции полимодальным уравнением с пятью модами [29] (рис. 2). Коэффициент регрессии аппроксимации полимодальным уравнением составлял  $0.9997-0.9999$ .

Кривая распределения пор, полученная из десорбционной ветви, указывает на две основные моды в области мезопор – 3.6 и 25 нм и на одну моду микропор – 1.1 нм. Кроме того, присутствуют небольшие широкие моды мезопор при 2.3 и 7.0 нм. Две основные моды мезопор (3.6 и 25 нм) диагностированы и классическим методом ВЈН. Наличие микропор размером 1–2 нм подтверждается также расчетом по методу Дубинина–Астахова, хотя данный метод можно корректно использовать только для преимущественно микропористых образцов.

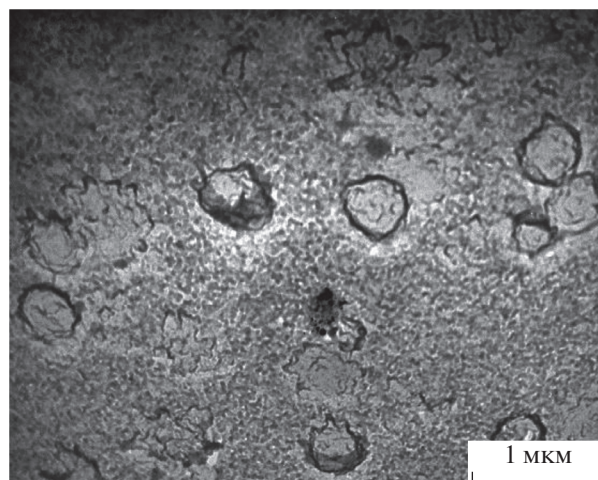
По данным ПЭМ (рис. 3) термообработка стекла К12 приводит к образованию четкой двухфазной структуры с кристаллическими включениями магнетита, что является необходимым условием получения ПС в результате последующего химического травления. Средний диаметр ликвационных каналов, образованных химически нестойкой фазой, по данным ПЭМ составляет 25–35 нм. С этим значением согласуется размер максимальных пор, опре-



**Рис. 2.** Кривые распределения пор по диаметрам в ЖНБС ПС К12 в виде пластины после выщелачивания в течение 7 ч, образец К12-7<sub>пл</sub>.

деляемый по изотермам адсорбции–десорбции (рис. 1).

Кривая распределения пор, полученная из адсорбционной ветви, несколько отличается от кривой распределения для десорбционной ветви (рис. 2), что указывает на наличие пор более сложной формы, чем представленные простыми геометрическими моделями. Диаметры пор по данным десорбции (1.1 и 3.6 нм) меньше, чем по данным адсорбции (1.2 и 9.5 нм), что обычно характерно для бутылкообразных пор. В то же время поры максимального размера, которые соответствуют ликвационным каналам (рис. 3), по-видимому, имеют определенную конусность, и поэтому



**Рис. 3.** ПЭМ-изображение двухфазного ЖНБС стекла К12.

адсорбция начинается на участках поры с меньшим диаметром, а десорбция — на участках с большим диаметром. Соответственно по данным адсорбции диаметр максимальных пор равен 18.5 нм, а по данным десорбции — 25.0 нм.

Структурные характеристики ПС, рассчитанные из низкотемпературных изотерм адсорбции и десорбции азота на образце K12-7<sub>пл</sub>, приведены в табл. 2.

Общий объем пор, соответствующий конечному значению на изотерме адсорбции азота при  $p/p^0 = 0.988$ , т.е. пор с диаметром меньше 161 нм, составляет 0.102 см<sup>3</sup>/г. Точно такой же общий объем микро- и мезопор получен при суммировании объемов, отвечающих 5 модам изотермы адсорбции.

Объем микропор, определенный из первой моды на кривой распределения для изотермы адсорбции, составлял 13.3% от общего объема пор. Для определения объема микропор адсорбционная ветвь предпочтительней, поскольку при адсорбции с ростом  $p/p^0$  заполняются все микропоры, а десорбционный эксперимент заканчивается при  $p/p^0 = 0.005$ , когда еще не все микропоры освободились от адсорбата.

Объем мезопор вычислялся как разность между общим объемом пор и объемом микропор.

Метод БЭТ определения удельной поверхности пористых тел строго применим только к мезопористым образцам [27], поэтому обработка этим методом данных для образцов, содержащих микропоры, не является корректной, поскольку при этом определяется не только монослойное заполнение мезопор, но и объемное заполнение микропор. При этом константа  $C$  в уравнении принимает значения больше 100, что указывает на наличие микропор с высоким адсорбционным потенциалом (табл. 2). Поэтому удельная поверхность собственно мезопор была определена методом БЭТ с нелинейной регрессией из изотерм адсорбции и десорбции в области относительных давлений  $p/p^0 = 0.05–0.20$  с учетом заполнения микропор и с константой  $C$  в уравнении БЭТ, равной 70, характерной для кремнеземных адсорбентов без микропор.

Разность между общей удельной поверхностью по БЭТ и удельной поверхностью мезопор можно условно рассматривать как удельную поверхность микропор. Для образца K12-7<sub>пл</sub> исходя из изотермы адсорбции она составляет 37.6 м<sup>2</sup>/г.

Эффективные диаметры мезопор, полученные аппроксимацией равновесных изотерм адсорбции и десорбции полимодальной зависимостью, приведены в табл. 2. В скобках указаны объемные доли каждой моды в общем объеме мезопор.

С учетом веса каждой моды на кривой распределения мезопор был рассчитан средний диаметр мезопор для равновесной адсорбции и десорбции.

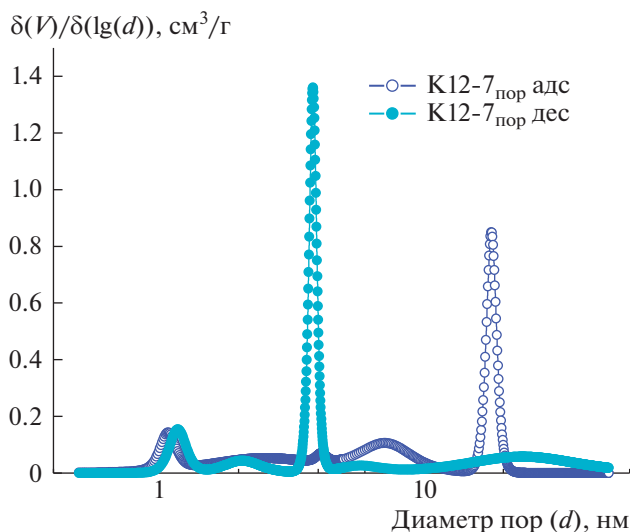


Рис. 4. Кривые распределения пор по диаметрам в ЖНБС ПС К12 в виде порошка после выщелачивания в течение 7 ч, образец K12-7<sub>пор</sub>.

Зная средний диаметр, удельную поверхность и объем мезопор, можно рассчитать структурный коэффициент  $K$ , который характеризует преимущественную форму мезопор. Для щелевидных пор этот коэффициент равен 2, для цилиндрических пор — 4, для сферических пор — 6. Для межглобулярных пор, образованных правильными упаковками шаров-глобул вторичного кремнезема со значениями координационного числа (т.е. числа контактов глобул) от 4 до 12, структурный коэффициент  $K$  равен  $2.8 \pm 0.2$  [28].

Для образца K12-7<sub>пл</sub> структурный коэффициент  $K$  равен 4.0–4.2, что соответствует преимущественно цилиндрической форме мезопор.

Для микропор структурный коэффициент  $K$  в среднем равен 3.6, что указывает на вклад межглобулярных пор.

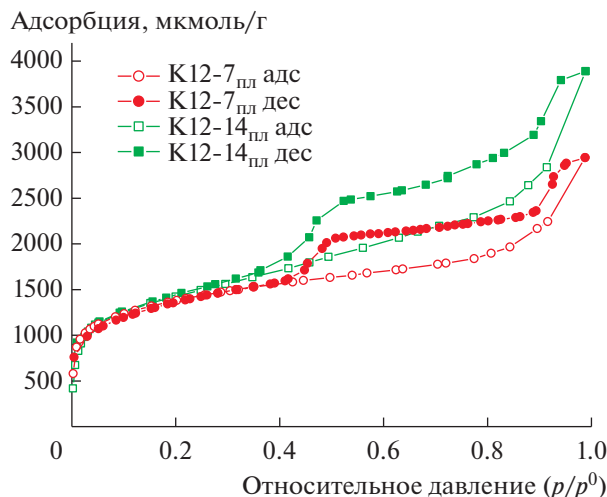
#### Влияние механического измельчения. Образец K12-7<sub>пор</sub>

Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота для образца K12-7<sub>пор</sub> (рис. 1) были измерены на том же оборудовании и в тех же условиях, что и для образца K12-7<sub>пл</sub>. Распределение пор по размерам для образца K12-7<sub>пор</sub> (рис. 4) рассчитывалось аналогично первому (базовому) образцу.

Вид изотерм адсорбции и десорбции и кривые распределения пор во многом похожи для этих двух образцов. Только для десорбционной ветви (устья пор) мода 3.8 нм (межглобулярные каналы) стала более узкой, а мода 24 нм (ликвационные каналы) — более широкой. Некоторые различия можно заметить также, сопоставляя количествен-

Таблица 2. Структурные характеристики ПС, содержащих железо

Образец ПС	К12-7 <sub>пл</sub>	К12-7 <sub>пор</sub>	К12-14 <sub>пл</sub>
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г (из изотермы равновесной адсорбции азота)	0.1020	0.111	0.135
Общий объем микро- и мезопор, см <sup>3</sup> /г (как сумма объемов пор в модах по данным адсорбции)	0.102	0.111	0.135
Общий объем микро- и мезопор, см <sup>3</sup> /г (как сумма объемов пор в модах по данным десорбции)	0.101	0.110	0.135
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г (мода по данным адсорбции, в скобках – % от общего объема пор)	0.0136 (13.3%)	0.0104 (9.4%)	0.0163 (12.1%)
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г (мода по данным десорбции, в скобках – % от общего объема пор)	0.0121 (12.0%)	0.0130 (11.9%)	0.0141 (10.5%)
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г (из изотермы адсорбции)	0.088	0.100	0.119
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г (из изотермы десорбции)	0.089	0.097	0.121
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г (нелинейная регрессия изотермы адсорбции при $p/p^0 = 0.05-0.2$ )	110	104	114
Константа $C$ уравнения БЭТ при $p/p^0 = 0.05-0.2$	381	300	247
Удельная поверхность мезопор по БЭТ, м <sup>2</sup> /г (нелинейная регрессия изотермы адсорбции при $p/p^0 = 0.05-0.2$ с учетом заполнения микропор и константы $C = 70$ )	72	70	80
Удельная поверхность мезопор по БЭТ, м <sup>2</sup> /г (нелинейная регрессия изотермы десорбции при $p/p^0 = 0.05-0.2$ с учетом заполнения микропор и константы $C = 70$ )	82	75	85
Удельная поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г (разность между общей поверхностью по БЭТ и удельной поверхностью мезопор)	38	34	34
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г (из нелинейной регрессии по БЭТ и константы $C = 70$ )	0.0175	0.0158	0.0157
Эффективные диаметры мезопор, нм (из изотермы адсорбции, в скобках – объемная доля моды в объеме мезопор)	2.30 (28.2%)	2.51 (29.2%)	3.41 (10.4%)
	5.67 (18.4%)	4.11 (1.6%)	3.80 (29.7%)
	9.45 (20.5%)	7.20 (25.7%)	7.47 (10.0%)
	18.5 (32.9%)	18.1 (43.5%)	18.1 (49.9%)
Эффективные диаметры мезопор, нм (из изотермы десорбции, в скобках – объемная доля моды в объеме мезопор)	2.27 (22.6%)	2.07 (8.2%)	3.23 (20.5%)
	3.63 (38.1%)	3.82 (53.6%)	3.63 (30.3%)
	6.95 (10.0%)	5.75 (5.1%)	8.02 (18.9%)
	25.0 (29.3%)	23.6 (30.0%)	23.1 (30.3%)
Средний диаметр мезопор, нм (адсорбция)	5.13	5.56	6.43
Средний диаметр мезопор, нм (десорбция)	4.33	4.92	5.44
Диаметр микропор, нм (адсорбция)	1.21	1.08	1.42
Диаметр микропор, нм (десорбция)	1.08	1.18	1.22
Структурный коэффициент мезопор (адсорбция)	4.20	3.89	4.34
Структурный коэффициент мезопор (десорбция)	4.00	3.81	3.82
Структурный коэффициент микропор (адсорбция)	3.76	2.82	3.37
Структурный коэффициент микропор (десорбция)	3.36	3.08	2.90



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К на ЖНБС ПС К12 в виде пластины после кислотного выщелачивания в течение 7 и 14 ч, образцы K12-7<sub>пл</sub> и K12-14<sub>пл</sub>.

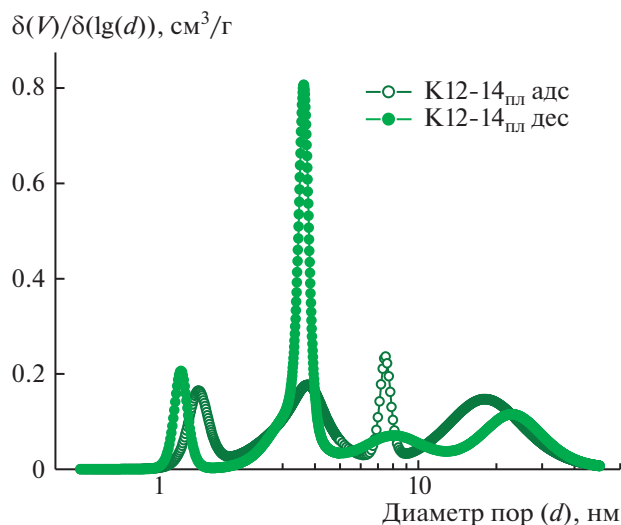
ные характеристики пористой структуры, полученные из экспериментальных изотерм (табл. 1).

Общий объем пор и объем мезопор увеличились в среднем на 8.8 и 10.5%, соответственно, за счет увеличения внешней поверхности ПС и вскрытия внутренних тупиковых пор. Доля микропор по той же причине в среднем немного уменьшилась, с 12.7 до 10.7%. Удельная поверхность мезопор уменьшилась, а средний диаметр мезопор увеличился в среднем на 11%. Регистрируемый максимум размера микропор (1.1–1.2 нм) остался прежним. Структурный коэффициент мезопор немного снизился за счет, возможно, вскрытия межглобулярных пор.

#### *Влияние времени кислотного выщелачивания. Образец K12-14<sub>пл</sub>*

Ранее было установлено, что время выщелачивания, равное 7 ч, недостаточно для полного извлечения щелочноборатных компонентов химически нестойкой фазы из стекла К12 [17, 18]: степень извлечения натрия и бора составляет примерно 70%. Экстраполяция аппроксимирующих кинетических кривых выхода компонентов в область больших времен показала, что для достижения теоретически возможного выхода Na и В необходимо увеличить длительность выщелачивания в 2 раза. Поэтому общее время выщелачивания образца К12 при кипячении составило 14 ч.

Влияние увеличения времени кислотного выщелачивания на структуру и морфологию пор в железосодержащем ПС К12 изучалось на образце в виде пластины. Изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота (рис. 5) были измерены



**Рис. 6.** Кривые распределения пор по диаметрам в ЖНБС ПС К12 в виде пластины после выщелачивания в течение 14 ч, образец K12-14<sub>пл</sub>.

на том же оборудовании и в аналогичных условиях. Распределение пор по размерам (рис. 6) рассчитывалось так же, как и для предыдущих образцов.

Увеличение продолжительности кислотного выщелачивания привело к росту общего объема пор на 32%, а мезопор на 35% (табл. 2). Доля микропор в общем объеме пор уменьшилась примерно на 10%. Удельная поверхность мезопор, рассчитанная по БЭТ из изотермы адсорбции, возросла на 10.6%. Диаметры микропор немного возросли – с 1.1–1.2 до 1.2–1.4 нм. Положение максимума самого значительного пика мезопор при 3.6 нм на кривой распределения, построенной по данным десорбции, осталось прежним, а вот пик при 18.1 нм на этой кривой стал более широким по сравнению с пиком для образца K12-7<sub>пл</sub>. Более явной стала мода, регистрируемая при 7.5 нм в случае адсорбции и при 8.0 нм при десорбции. Средний диаметр мезопор возрос на 25%.

Структурный коэффициент для образца K12-14<sub>пл</sub> остался прежним, т.е. равным  $4.1 \pm 0.2$ , что указывает на преимущественно цилиндрическую форму мезопор в этом стекле. Структурный коэффициент для микропор понизился до  $3.1 \pm 0.2$ , что свидетельствует об увеличении вклада межглобулярных пор.

Таким образом, детальный анализ низкотемпературных изотерм адсорбции и десорбции позволяет получить исчерпывающую информацию о структуре и морфологии порового пространства в ПС и о влиянии на них различных условий обработки исходного стекла, например времени кислотного выщелачивания двухфазного стекла или его механического измельчения после выщелачивания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ низкотемпературных равновесных изотерм адсорбции и десорбции азота позволил впервые охарактеризовать структурные характеристики и морфологию пор в образцах железосодержащих натриевоборосиликатных ПС, полученных сквозным кислотным выщелачиванием соответствующих ликвидированных стекол с двухкарасной структурой. Исследовали два образца ПС в виде пластин, различавшиеся временем выщелачивания в 3 М водном растворе HCl (7 и 14 ч), и один в виде порошка, который был получен механическим измельчением пластины после 7 ч выщелачивания. Экспериментальные равновесные изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К, объединяющие как область средних и высоких относительных давлений, так и область низких давлений, аппроксимировались пятимодальным уравнением с функциями Больцмана. Все исследованные образцы ПС характеризовались полимодальным распределением мезопор и наличием микропор. Основные моды устьев мезопор (по изотермам десорбции) составляли 3.6–3.8 и 23–25 нм. Размеры микропор составляли 1.1–1.4 нм. Рассчитаны структурные характеристики пор в образцах ПС, включающие объем, удельную поверхность мезо- и микропор, диаметры пор, отвечающие разным модам на кривой распределения, средний диаметр мезопор. Структурный коэффициент, равный 4, соответствует преимущественно цилиндрической форме мезопор. Различие в кривых распределения пор по размерам, полученных из адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы, указывает на более сложную форму пор: присутствуют бутылкообразные или конусные поры.

Механическое измельчение пластины ПС до порошкообразного состояния не изменяет в целом общего вида адсорбционно-десорбционной изотермы. Оно увеличивает объем мезопор примерно на 10% за счет вскрытия внутренних тупиковых пор и делает более широким пик моды 24 нм ликвидационных каналов. При этом удельная поверхность мезопор уменьшается, а их средний диаметр увеличивается на 11%. Регистрируемый максимум микропор (1.1–1.2 нм) остался прежним. Структурный коэффициент мезопор немного снижается за счет, возможно, вскрытия межглобулярных пор.

Увеличение времени кипячения при кислотном выщелачивании от 7 до 14 ч приводит к росту объема мезопор на 35% и их среднего диаметра на 25%. Доля микропор в общем объеме пор уменьшается при этом примерно на 10%. Более значимой становится мода мезопор при 8.0 нм. Положение максимума самого значительного пика мезопор при 3.6 нм на кривой распределения, полученной из изотермы десорбции, остается прежним. Максимум пика при 18.1 нм на кривой распределения,

рассчитанной из изотермы адсорбции, становится более широким.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Анфимовой И.Н. за помощь при синтезе и термообработке исходных стекол.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа в части синтеза исходных, двухфазных и пористых стекол, а также проведения электронно-микроскопических и адсорбционных измерений их структуры выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Анализ полученных равновесных изотерм адсорбции и десорбции азота выполнен в рамках госбюджетной темы № АААА-А21-121011990019-4 “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Enke D., Janowski F., Schwieger W.* // Micropor. Meso- por. Mater. 2003. V. 60. P. 19.
2. *Evstratov A.A., Esikova N.A., Rudnitskaja G.E., Antropova T.V.* // Opt. Appl. 2008. V. 38. P. 31.
3. *Reisfeld R., Saraidarov T., Jasinska B.* // Opt. Mater. 2004. V. 26. P. 181.
4. *Aleksashkina M.A., Venzel B.I., Svatovskaya L.G.* // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. P. 269.
5. *Рыбалтовский А.О., Заворотный Ю.С., Минаев Н.В., Самойлович М.И., Тимашев П.С., Цветков М.Ю., Баграшвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. С. 53.
6. *Zhu D., Zhou W., Day D.E., Ray C.S.* // Ceram. Int. 2007. V. 33. P. 563.
7. *Makowski P., Deschanel X., Grandjean A., Meyer D., Toquer G., Goettmann F.* // New J. Chem. 2012. V. 36. P. 531.
8. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.П., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
9. *Vasilevskaya T.N., Antropova T.V.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2537.
10. *Amirahmadi Z., Marghussian V.K., Beitollahi A., Mirkazemi S.M., Sarpoolaky H.* // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 3195.
11. *Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R.* // Compos. B. Eng. 2014. V. 64. P. 16.
12. *Avancini T.G., Souza M.T., Novaes de Oliveira A.P., Arcaro S., Kopp A.A.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 4360.
13. *Sandu V., Cimpoiasu E., Kuncser A., Nicolescu M.S.* // J. Adv. Ceram. 2017. V. 6. P. 251.



14. Ponsot I.M.M.M., Pontikes Y., Baldi G., Chinnam R.K., Detsch R., Voccaccini A.R., Bernardo E. // *Materials*. 2014. V. 7. P. 5565.
15. Антропова Т.В., Пушенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А. Пат. 2015113421 РФ. 2015.
16. Pshenko O.A., Antropova T.V., Arseni'ev M.Yu., Drozdova I.A. // *Glass Phys. Chem.* 2015. V. 41. P. 509.
17. Konon M., Stolyar S., Polyakova I., Drozdova I., Semenova E., Antropova T. // *Phys. Chem. Glasses*. 2019. V. 60. P. 115.
18. Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L. // *Opt. Appl.* 2019. V. 49. P. 437.
19. Konon M., Antropova T., Kostyreva T., Drozdova I., Polyakova I. // *Chem. Technol.* 2016. V. 67. P. 7.
20. Preising H., Enke D. // *Colloids Surf. A*. 2007. V. 300. P. 21.
21. Antropova T.V., Volkova A.V., Petrov D.V., Stolyar S.V., Ermakova K.T., Sidorova M.P., Yakovlev E.B., Drozdova I.A. // *Opt. Appl.* 2005. V. 35. P. 717.
22. Antropova T.V., Gordeeva Yu.A., Ryzhikov B.D., Salletskii A.M. // *J. Appl. Spectrosc.* 2005. V. 72. P. 478.
23. Gutina A., Virnik K., Feldman Yu., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. V. 58. P. 237.
24. Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., Gorokhovatsky Yu., Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 243. Article 122585.
25. Антропова Т.В., Роскова Г.П. // *Физ. хим. стекла*. 1986. Т. 12. С. 583.
26. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haines J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 1739.
27. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering. V. 2. London: Imperial College Press, 1998.
28. Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Антропова Т.В. // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. С. 179.
29. Kreisberg V.A., Antropova T.V. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. V. 190. P. 128.
30. Kreisberg V.A., Antropova T.V., Kalinina S.V. // *Glass Phys. Chem.* 2014. V. 40. P. 384.
31. Jaroniec M., Kruk M., Olivier J.P. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 5410.
32. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051.