

УДК 546.05;546.06;549.5;54.057

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. О. Н. Королева<sup>1, 2</sup>, Н. М. Коробатова<sup>1, \*</sup>, Р. С. Морозов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, территория Ильменский заповедник, Челябинская обл., Миасс, 456317 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

<sup>3</sup>Научно-образовательный центр “Нанотехнологии” Южно-Уральского государственного университета, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: n.korobatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определены характеристики пористых материалов, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ . Показано, что при замещении кремния на германий наблюдается увеличение объема пор в изученных стеклах вплоть до состава с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ , равным 0.5. Пористое стекло этого состава характеризуется наибольшими удельной поверхностью, объемами микро- и мезопор. Кроме того, мы предположили, что изменение пористых характеристик стекла в случае полного замещения кремния на германий связано со структурными особенностями борогерманатной сетки, обусловленными разрывом связей В–О–В с образованием немостиковых атомов кислорода.

**Ключевые слова:** пористые стекла, характеристики пористых материалов, щелочные борогерманосиликатные стекла

**DOI:** 10.31857/S0002337X2306009X, **EDN:** ESIKLE

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы могут рассматриваться как основа для производства катализаторов, электрохимического накопления энергии, зондирования и сорбентов, мембран, матриц для нанокompозитов, а также для применения в биомедицине [1–7]. Известно, что пористые боросиликатные стекла потенциально могут быть использованы как контейнеры для захоронения радиоактивных отходов [8]. Пористые стекла составов  $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии [9, 10], спектрофотометрии [11], низкотемпературной адсорбции/десорбции  $\text{N}_2$  [12, 13]. Были изучены условия образования пористых стекол различной структуры в зависимости от технологии синтеза и соотношения оксидов в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [12, 14, 15]. Отдельными авторами изучалось влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  на свойства пористых стекол [10, 14, 16]. Проведенные исследования пористых характеристик материалов показали, что они зависят от любых изменений состава исходного стекла.

Пористые материалы на основе боросиликатных стекол приобрели наиболее широкое распространение, однако известны и другие пригодные для данных целей системы, в частности германийсодержащие [10, 17]. Германий является аналогом кремния и близок к нему по своим физико-химическим свойствам [18, 19]. Согласно рентгеноструктурным исследованиям германатов, основными структурными элементами в них являются тетраэдры  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , подобные тетраэдрам  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в силикатах. В связи с этим образуются германием и кремнием кислородсодержащие соединения обладают схожей структурой [20, 21], что позволяет им замещать друг друга как в кристаллических фазах, так и в сетке стекол и расплавов.

В качестве структурных элементов сетки стеклообразного диоксида германия наряду с германиево-кислородными тетраэдрами могут выступать гипервалентные конфигурации, в которых атомы характеризуются более высокими координационными числами [22]. Щелочногерманатные системы характеризуются наличием пяти- и шестикординированных атомов германия при нормальных условиях [23], тогда как подобные структурные группи-

Таблица 1. Состав исходных стекол по синтезу

Серия	Обозначение	Содержание оксидов, мол. %				Содержание оксидов, мас. %				SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>
		Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	
1	4Si/1Ge	7	23	56	14	6.21	28.51	45.35	19.91	4/1
	1Si/1Ge	7	23	35	35	5.18	25.84	25.15	43.80	1/1
	2Si/3Ge	7	23	28	42	4.96	25.51	19.24	50.27	2/3
2	1Si/2Ge	12	33	18.3	36.7	9.32	28.78	13.78	48.12	1/2
	0Si/1Ge	12	33	0	55	8.46	26.11	0.00	65.43	0/55

ровки в силикатной системе могут быть обнаружены только в условиях повышенных давлений.

За счет замещения атомов кремния на атомы германия в стекле образуется кремниевогерманатная сетка, что не противоречит условиям ликвации, исходя из которых ликвация в боросиликатной системе возможна за счет структурной несовместимости боратных и силикатных группировок [17]. В связи с этим можно предположить, что добавление германия к кремнийсодержащим стеклам может оказывать значительное влияние на структуру нерастворимой фазы и, соответственно, на пористые характеристики стекол. Авторы [8], например, добавляли оксид германия в стандартную боросиликатную систему при приготовлении пористых стекол. Из результатов их работы известно, что добавление 10 мол. % GeO<sub>2</sub> приводит к изменению показателя преломления получаемых стекол на 1% [8].

Целью данной работы было определение зависимости пористых характеристик материалов (пористости, удельной поверхности, размера и объема микро- и мезопор) от соотношения SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> в исходном стекле системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных стекол проводился путем плавления шихты с последующей отливкой на воздухе. Состав исходных стекол представлен в табл. 1. Для приготовления шихты использовались просушенные реагенты (карбонат натрия, оксиды кремния, бора и германия) квалификаций “х. ч.” и “ос. ч.” в соответствующих пропорциях. Для определения навески использовались лабораторные весы Сартогосм SE-224С (точность 0.1 мг). Подготовленную шихту сплавляли в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ 12/12 в несколько этапов. Предварительно шихта была выдержана при 700–800°С в течение 1 ч для разложения карбоната натрия, затем тигель с образцом нагревали до 1200°С и выдерживали при максимальной температуре в течение 1.5 ч для полной гомогенизации расплава. Массу образца для низкотемпературной адсорбции/десорбции N<sub>2</sub> определяли на аналити-

ческих весах с ценой деления до пятого знака после запятой. Объем адсорбированного газа определяется высокоточными датчиками прибора с погрешностью  $1 \times 10^{-7}$  см<sup>3</sup>.

Расплав отливали в стальную форму и охлаждали на воздухе. Полученные стекла распиливали на пластинки примерно  $7 \times 7 \times 1$  мм. Пластинки выдерживали в печи при температуре 500°С 9 ч. Поскольку после первой термообработки стекла остались полностью прозрачными, была проведена повторная термообработка при температуре 520°С еще 9 ч. При второй температурной обработке часть пластинок оплавилась и стекла приобрели слабую опалесценцию, что сделало дальнейшее нагревание нецелесообразным.

Как правило, синтез пористых стекол состоит из нескольких этапов, таких как приготовление исходного стекла, его термообработка и выщелачивание [1, 10, 14]. При кислотном травлении часть кремния оседает в поровых каналах в виде вторичного кремнезема, и как следствие этого процесса происходит уменьшение размера пор. Одностадийное травление приводит к образованию т. н. микропористых стекол, тогда как при последовательном двухстадийном травлении в кислотах и щелочах образуются макропористые стекла [14]. Щелочное травление в качестве дополнительной ступени синтеза пористых материалов используют чаще всего с целью решения проблемы образования вторичного кремнезема [13, 14]. В своей работе мы использовали только один тип обработки стекла, а именно: кислотное выщелачивание в кипящей 1 М HCl в течение 2 ч. Это связано с тем, что, по литературным данным, для образования вторичного германия нужна температура выше 100°С и повышенное давление [24, 25]. Таким образом, исключение второго этапа травления позволяет определить влияние германия в составе стекла на размер пор и на пористые характеристики стекол в целом.

Структура образцов, полученных после выщелачивания, также была изучена с использованием растрового электронного микроскопа РЭММА-202М (Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act. 20 кВ). Для измерения удельной поверхности, объема пор и

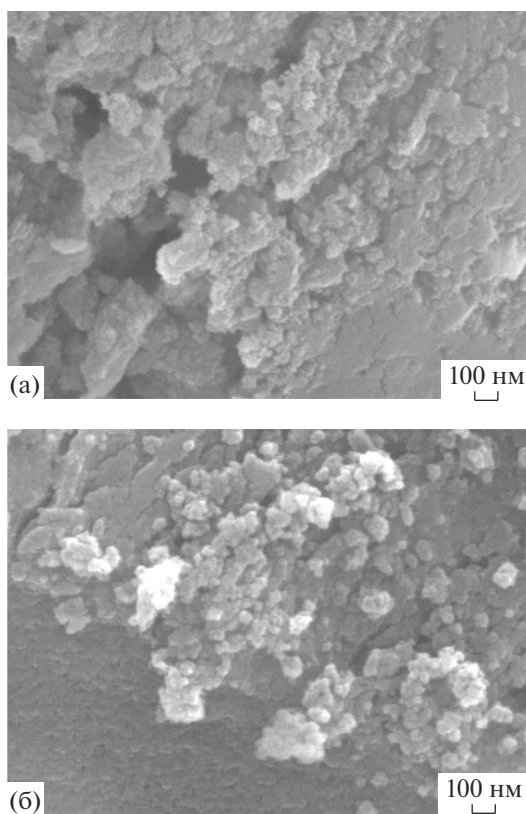


Рис. 1. Микрофотографии пористых стекол 1Si/1Ge (а), 1Si/2Ge (б).

распределения пор по размерам был использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, исследования проводили на адсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP-2020.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные на растровом электронном микроскопе фотографии пористых материалов 1Si/1Ge и 1Si/2Ge. Пористое стекло имеет губчатую микроструктуру, на поверхности в незначительном количестве можно отметить каверны и трещины. Глубина проникновения пор не являлась предметом исследования, поэтому основным критерием пористости полученных материалов был принят результат низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции азота, на рис. 3 – распределение мезопор по размерам, на рис. 4 – распределение микропор. Форма полученных изотерм (рис. 2) относится к IV типу согласно классификации ИЮПАК [26]. Данному типу присуще наличие петли гистерезиса при относительных давлениях от 0.5 до 1, что свидетельствует о присутствии мезопор (от 2 до 50 нм).

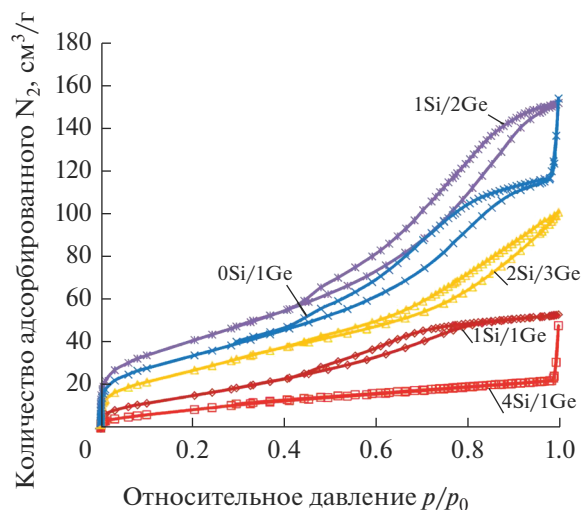


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

В стеклах первой серии диаметр мезопор около 4 нм, кроме материала 4Si/1Ge, где таких пор очень мало или они отсутствуют, т.к. на изотерме адсорбции данного стекла отсутствует петля гистерезиса. Стекла второй серии 1Si/2Ge и 0Si/1Ge имеют мезопоры размером порядка 5 нм. Значения объемов мезопор приведены в табл. 2. Из сопоставления результатов исследования характеристик образцов в зависимости от соотношения оксидов кремния и германия следует, что максимальный объем мезопор наблюдается в стекле 1Si/2Ge.

На рис. 4 показано распределение микропор по размерам. Для всех стекол как первой, так и второй серий максимум кривой приходится на 1 нм, объемы микропор приведены в табл. 2. Объем пор рассчитывался на анализаторе ASAP-2020 автоматически согласно формуле [27]

$$V = (V_{\text{ад. N}_2}) / (m_{\text{обр}}),$$

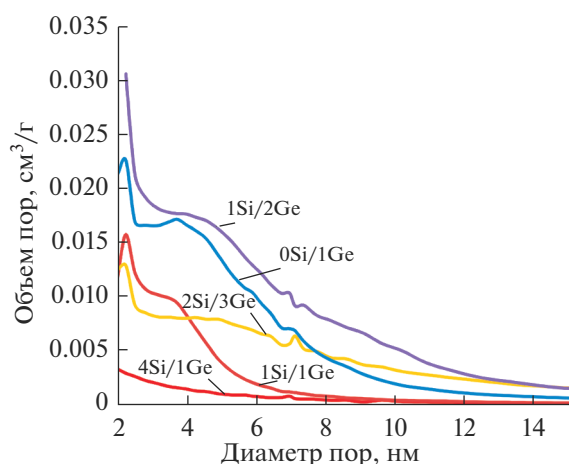
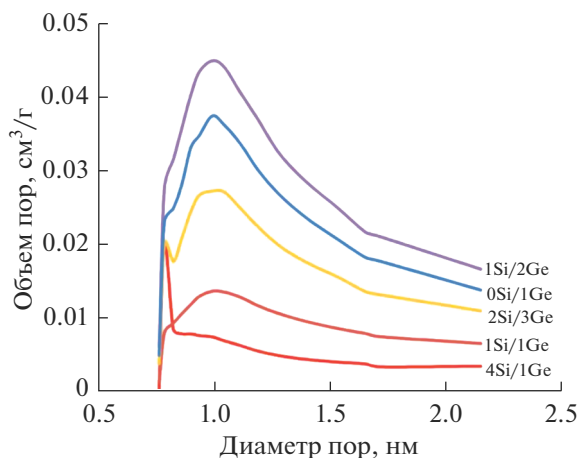
где  $V_{\text{ад. N}_2}$  – объем адсорбированного газа и  $m_{\text{обр}}$  – масса образца.

Из полученных результатов видно, что увеличение содержания оксида германия в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  приводит к росту как удельной поверхности пористого стекла, объема мезо- и микропор, так и диаметра мезопор. Возможно, это обусловлено тем, что вторичный оксид германия осаждается из раствора в меньшей степени или не осаждается на стенках в отличие от вторичного кремнезема. Данное предположение обосновано тем, что для образования аморфного  $\text{GeO}_2$  требуется или более высокая температура по сравнению с используемой при выщелачивании исходного стекла, или повышенное давление [24, 25]. Влияние типа катиона-стеклообразователя на качество пористых материалов подтверждает рост объема мезопор с уменьшением соот-

**Таблица 2.** Характеристики пористых стекол

Обозначение	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
4Si/1Ge	$37.1 \pm 0.6$	0.012	0.007
1Si/1Ge	$61.4 \pm 0.9$	0.040	0.013
2Si/3Ge	$141.5 \pm 1.24$	0.085	0.026
1Si/2Ge	$147.5 \pm 2.5$	0.130	0.042
0Si/1Ge	$120.6 \pm 0.4$	0.098	0.035

ношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  от 4 до 0.5. В пористом стекле, содержащем 80 мол. % оксида кремния, практически отсутствуют мезопоры, тогда как в стекле 1Si/2Ge их объем максимальный. Однако объем пор борогерманатного стекла 0Si/1Ge меньше, чем стекла 1Si/2Ge (см. табл. 2), что говорит об ухудше-

**Рис. 3.** Распределение мезопор по размерам в пористых материалах, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ .**Рис. 4.** Распределение микропор по размерам в пористых материалах, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ .

нии показателей адсорбции азота при полном замещении кремния на германий. Вероятно, это связано со структурными особенностями борогерманатного стекла. Ранее нами было показано, что в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  наблюдается снижение содержания немостиковых атомов кислорода на фоне роста координационного числа атомов германия с 4 до 6 [21]. Однако при добавлении еще одного стеклообразователя, бора, с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  альтернативой переходу  $^{14}\text{Ge} \rightarrow ^{16}\text{Ge}$  становится энергетически менее затратный разрыв связей В—О—В с образованием асимметричных боратных треугольников [28]. Очевидно, что это приведет к изменению длины каналов в пористом стекле, которые формируются после выщелачивания боратной составляющей из общей стеклообразной матрицы. Таким образом, при равных концентрациях бора в стеклах соотношение кремния и германия в значительной мере влияет на структуру сетки. Именно это является причиной снижения пористости стекломатериала на основе стекла 0Si/1Ge по сравнению с характеристиками стекла 1Si/2Ge.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили определить влияние замещения оксида кремния оксидом германия в составе исходного стекла на пористые характеристики получаемого материала. Показано, что наибольшие показатели удельной поверхности, объема микро- и мезопор имеют стекла с соотношением  $1\text{SiO}_2/2\text{GeO}_2$ , наименьшая пористость и удельная поверхность наблюдается у пористого стекла с исходным соотношением  $4\text{SiO}_2/1\text{GeO}_2$ . Отмечено, что при замещении кремния на германий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  наблюдается увеличение диаметра мезопор. В то же время происходит снижение пористости стекломатериала на основе стекла 0Si/1Ge по сравнению с характеристиками стекла 1Si/2Ge.

Исходя из полученных результатов можно утверждать, что характеристики пористых материалов, которые зависят от состава исходного стекла, могут контролироваться уже на этапе синтеза.

Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  в значительной степени влияет как на площадь удельной поверхности пористого стекла, так и на объем мезо- и микропор.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu B., Zhang Z., Zhang W., Wu Y., Zhang J., Imran Z., Zhang D. Synthesis and Applications of Porous Glass // J. Shanghai Jiaotong Univ. (Sci.). 2019. V. 24. № 6. P. 681–698. <https://doi.org/10.1007/s12204-019-2131-1>
- Kumar A., Sudipta Murugavel S. Influence of Textural Characteristics on Biomineralization Behavior of Mesoporous  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  Bioactive Glass and Glass-ceramics // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 242. P. 122511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122511>
- Firuzeh M., Labbaf S., Sabouri Z. A Facile Synthesis of Mono-dispersed, Spherical and Mesoporous Bioactive Glass Nanoparticles for Biomedical Applications // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 554. P. 120598. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120598>
- Burunkova J.A., Alkhalil G., Veniaminov A.V., Csarnovics I., Molnar S., Kokenyesi S. Arsenic Trisulfide-Doped Silica-Based Porous Glass // Opt. Laser Tech. 2022. V. 147. P. 107658. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107658>
- Ibrahim M.H., Mustaffar M.I., Ismail S.A., Ismail A.N. A Review of Porous Glass-Ceramic Production Process, Properties and Applications // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2169. № 1. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2169/1/012042>
- Милинский А.Ю., Барышников С.В., Чернечкин И.А. Диэлектрические и тепловые свойства нанокompозита нитрат цезия – пористое стекло // Изв. вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 9. С. 15–19.
- Фиронов Я.С., Мельников И.В., Надеждин Е.Р., Токарев В.Н. Лазерное сверление пористой алюмосиликатной керамики // Стекло и керамика. 2021. № 1. С. 28–35.
- Macedo P.B., Litovitz T.A. Method of Producing Optical Wave Guide Fibers^ Патент USA № 3,938,974. 462,481. Заяв. от 22.04.1974, 1976.
- Morimoto S. Porous Glass: Preparation and Properties // Key Eng. Mater. 1995. V. 115. P. 147–158. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.147>
- Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 44. № 1. С. 25–41.
- Евстратов А.А., Есикова Н.А., Антропова Т.В. Исследование пористых стекол методами оптической спектроскопии // Опт. журн. 2008. Т. 74. № 4. С. 71–77.
- Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В. Формирование микро- и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочноборосиликатного стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 508–513.
- Ertuş E.B., Vakifahmetoglu C., Öztürk A. Production and Properties of Phase Separated Porous Glass // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 4. P. 4947–4951. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.232>
- Janowski F., Enke D. Porous Glasses // Handbook of Porous Solids. 2002. P. 1432–1542.
- Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Наноструктурированные материалы на основе пористого стекла // Фундаментальные исследования. 2015. Т. 2. № 2. С. 261–266.
- Rysiakiewicz-Pasek E. et al. An Insight into Inorganic Glasses and Functional Porous Glass-based Nanocomposites // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122585. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122585>
- Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 275 с.
- Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
- Власов А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. М.: Химия, 1972. 304 с.
- Koroleva O.N., Ivanova T.N. Raman Spectroscopy of the Structures of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  Melts // Russ. Metall. (Metally). 2014. V. 2014. № 2. P. 140–146. <https://doi.org/10.1134/S0036029514020098>
- Korobatova N.M., Koroleva O.N. Structural Variations of Germanosilicate Glasses with Change in Modifier Cation Type or Ge/Si Ratio // Spectrochim. Acta, Part A. 2020. V. 237. P. 118361. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118361>
- Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
- Yiannopoulos Y., Varsamis C., Kamitsos E. Medium Range Order in Glass and the 'Germanate Anomaly' Effect // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 246. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00668-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00668-1)
- Tsu R. Structural Characterization of Amorphous Silicon and Germanium // Sol. Cells. 1987. V. 21. P. 19–24.
- Chambouleyron I., Comedi D., Sujan G.K. Amorphous Silicon and Germanium // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. N.Y.: Elsevier, 2016. P. 24.
- Thommes M. et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
- ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System Operator's Manual (V4.01. 202-42801-01). 2011. 552 p.
- Korobatova N.M., Koroleva O.N. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  Ratio in the  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  System on the Characteristics of Porous Glasses // Materialia. 2023. V. 27 P. 101669. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101669>