

УДК 666.189.242+661.872.22-13-12

М. Ю. Конон<sup>1</sup>, Т. В. Антропова<sup>1</sup>, Т. Г. Костырева<sup>1</sup>, Н. А. Золотов<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>-ИХС РАН, <sup>2</sup> ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург, Россия)

## **ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ СТЕКЛОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ**

Выщелачивание двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол с двухкаркасной ликвационной структурой лежит в основе получения так называемых пористых стекол (ПС) [1]. ПС находят широкое применение в качестве полупроницаемых мембран для разделения жидких смесей методом обратного осмоса, сорбентов для хроматографии, носителей катализаторов, противовирусных фильтров, матриц для иммобилизации ферментов и т.д. Также ПС являются перспективными базовыми матрицами для изготовления композиционных материалов (КМ) с заданными свойствами путем заполнения порового пространства различными допантами [1]. В настоящее время ведутся исследования по модификации уже существующих ПС различными способами с целью придания им новых функциональных свойств. Одним из таких способов является введение различных оксидов в шихту на стадии варки исходных НБС стекол. В частности, было установлено, что добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  придает получаемым отожженным стеклам магнитные свойства ввиду формирования кристаллической фазы магнетита на стадии отжига и термообработки [2]. Последующее выщелачивание таких двухфазных стекол позволяет получить ПС с магнитными свойствами [2]. Данные ПС пригодны для создания КМ со свойствами мультиферроиков, которые являются перспективными материалами для микроэлектроники [2]. Также было установлено, что введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в состав НБС стекла приводит к изменению электроповерхностных характеристик ПС, что открывает новые перспективы использования высококремнеземных железосодержащих ПС в различных современных мембранных и сорбционных технологиях [3].

Для успешного синтеза и последующего применения новых ПС необходимо иметь сведения о закономерностях выщелачивания двухфазных стекол в растворах минеральных кислот. Настоящая работа посвящена изучению особенностей химической проработки стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в водном 3М растворе  $\text{HCl}$  при кипячении.

Стекла были синтезированы методом варки из шихты при температуре  $1500^\circ\text{C}$  с последующим отжигом для снятия внутренних

остаточных напряжений согласно процедуре, подробно изложенной в [2]. Далее стекла были термообработаны при 550°C в течение 96-144 ч для инициации процесса фазового разделения. С учетом очерченной нами ранее области ликвации для разреза 70 мол. % SiO<sub>2</sub> [4], для изучения химической устойчивости были выбраны составы стекол, содержащие 5, 6 и 8 мол. % Na<sub>2</sub>O и от 2 до 10 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладающие двухкаркасной ликвационной структурой, необходимой для синтеза сквозных ПС. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами 10×10×1 мм<sup>3</sup> в водном 3М растворе HCl при кипячении. В ходе кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием химико-аналитических методик, приведенных в [2]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов ( $Q_{\text{exp}}$ ), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла ( $S_0$ ) за определенное время. Значения ( $Q_{\text{exp}}/S_0$ ) сопоставляли с теоретически возможным выходом ( $Q_{\text{calc}}/S_0$ ), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % (мольной доли) и его плотности [2]. Параметры порового пространства: пористость стекол ( $W$ , %), объем пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г), площадь удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ , м<sup>2</sup>/г) и средний диаметр пор ( $D_{\text{ср}}$ , нм) определяли по методикам, описанным в [2].

Исследование химической устойчивости стекол выбранных составов показало, что все стекла, содержание 5 и 6 мол. % Na<sub>2</sub>O пригодны для получения из них ПС со сквозной пористостью ~40%. Переход железа в выщелачивающий раствор для всех стекол замедляется при достижении концентрации введенного в стекла Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6 мол. %. Для стекол, лежащих в разрезе 8 мол. % Na<sub>2</sub>O при достижении концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 мол. % характерно прекращение экстракции компонентов нестойкой натриевообратной фазы, такие стекла непригодны для сквозной проработки. Лишь выщелачивание стекол составов этого разреза по оксиду натрия, содержащих менее 6 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к получению ПС. При этом, синтезированные ПС содержат Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лишь в виде примесей (сотые доли процента). В стеклах с меньшим содержанием Na<sub>2</sub>O оксид железа содержится в ПС в значительном количестве (в том числе, в виде кристаллической фазы магнетита) при наличии его в двухфазном стекле более 6 мол. %. Таким образом, все стекла выбранных составов можно разделить на 3 категории: непригодные к сквозному выщелачиванию, пригодные к травлению с получением железосодержащих ПС, и пригодные к получению ПС без железа.

Все выбранные стекла имеют ликвационную структуру с взаимопроникающими фазами, что является необходимым условием для получения ПС. Следовательно, различия в закономерностях извлечения компонентов Na, B, и Fe в выщелачивающий раствор при близкой морфологии сосуществующих фаз обусловлены химическим строением стекла. На основании большого количества экспериментальных данных по исследованию НБС стекол методом ЯМР Юном, Бреем и Деллом (Yun, Bray, Dell) была предложена модель химического строения таких стекол в зависимости от состава [5]. Эта модель опирается на молярные соотношения  $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  и  $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ . Применимость модели ограничена значением  $K \leq 8$ . Согласно этой модели химическое строение стекла определяется четырьмя областями, включающими следующие химические группы:

(1)  $R < 1/2$ :  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ , где тройная система ведет себя так же, как бинарная щелочно-боратная система; (2)  $1/2 \leq R \leq (1/2 + K/16)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (диборат натрия) +  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  («ридмерджнерит») +  $\text{SiO}_2$ ; (3)  $(1/2 + K/16) \leq R \leq (1/2 + K/4)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ; (4)  $(1/2 + K/4) \leq R \leq (2 + K)$ :  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (пироборат натрия) +  $2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (метасиликат натрия). Данная модель подвергалась критике и уточнению разными авторами, в частности, в силу того, что она учитывает только боратную подсетку, а образование тетракоординированных атомов бора в данбуритоподобных звеньях  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  не учитывается. Тем не менее, имея в виду отсутствие диаграммы состояния пятикомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$  и невозможности проведения исследования железосодержащих стекол

методом ЯМР, модель Юна-Брея-Делла может быть использована в качестве предварительной стартовой оценки особенностей химического строения наших стекол.

Для выбранных составов стекол были оценены соотношения  $R$  и  $K$ , на основании которых были определены области существования различных химических группировок. Было установлено, что резкое замедление и дальнейшая остановка извлечения компонентов нестойкой фазы в выщелачивающий раствор в составах, содержащих 8 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и больше 6 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , происходит при переходе из области (1) в область (2). Согласно [5] в области (2) происходит формирование группировок ридмерджнерита и данбурита, имеющих, по-видимому, большую химическую устойчивость.

Также следует отметить, что в двухфазных стеклах группы (2) по данным Мессбауэровской спектроскопии трехвалентное железо

присутствует в тетраэдрической координации по кислороду, а, следовательно, формирует тетраэдрические комплексы, которые могут связываться с кремнекислородными тетраэдрами. В стеклах, лежащих в разрезе 6 мол. % оксида натрия и принадлежащих к структурной группе (1), катионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют октаэдрическую координацию, и, по всей вероятности, связываются с ортоборатными анионами  $\text{BO}_3^{3-}$  в химических группах  $\text{FeBO}_3$ , которые гораздо легче выщелачиваются, чем более прочные тетраэдры. Это, в свою очередь, обуславливает возможность получения ПС из двухфазных стекол таких составов. Интересно отметить, что составы стекол, пригодных для получения ПС, не содержащих железа, лежат в группе (1), а катионы  $\text{Fe}^{3+}$  в них находятся в тетраэдрической координации, по всей видимости, встраиваясь в кремнекислородные группы, содержащиеся в нестойкой фазе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087- 1). Часть работы, касающаяся исследования химической устойчивости стекла состава  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 16\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$  выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Антропова, Т. В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине. Шевченко В. Я. И др. СПб.: Химиздат, 2015. 368 с. – с. 285–313.
- 2 Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : дис. ... канд. хим. наук:02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
- 3 Volkova, A.V., Ermakova, L.E., Kashpurina, E.A., Pshenko, O.A., Antropova, T.V. Electrokinetic properties of iron-containing microporous glasses // *Glass Phys Chem.* 2016. V. 42. N 3. 322-324.
- 4 Konon M., Polyakova I., Stolyar S., Simonenko N., Simonenko T., Zolotov N., Semenova E., Antropova T. Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses // *Journal of the American Ceramic Society.* 2021; 00:1–9. <https://doi.org/10.1111/jace.17744>