Н.М. Коробатова, О.Н. Королева Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия)

# ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ОТ СООТНОШЕНИЯ Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O В ИСХОДНОМ СОСТАВЕ

Одним из классов нано структурированных материалов являются пористые стекла. Они находят применение в производстве катализаторов, синтезе сорбентов, мембран, матриц для нанокомпозитов, также пористые стекла пригодны для применения в биомедицине [1-3]. Микроструктура данных материалов характеризуется наличием разветвленных пор в стеклянном каркасе, при этом размер пор варьируется от нескольких ангстрем до сотен нанометров.

Параметры пористых стекол, такие как удельная поверхность, объем и диаметр пор зависят как от метода синтеза материала, так и от состава.

Различными авторами изучалось влияние добавок типа  $Al_2O_3$ ,  $MoO_2$ ,  $P_2O_5$ , F и PbO,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  на свойства пористых стекол [2, 4]. Согласно опубликованным работам, изменение состава в различной степени влияет на характеристики пористых стекол. Ранее были определены зависимости характеристик пористых стекол от соотношения стеклообразующих оксидов  $SiO_2/GeO_2$  [5].

Целью данной работы было определить влияние постепенного замещения оксида натрия на оксид калия к изменению таких пористых характеристик исследуемого материала, как удельная поверхность, объем и диаметр пор. Этот вопрос достаточно актуален, поскольку информации об изменении характеристик пористых стекол при варьировании типа щелочного катиона в литературе крайне мало.

Методом выщелачивания были синтезированы пористые стекла, исходные составы по синтезу которых приведены в таблице 1.

Taosinga i Coctab nexognibix crecosi							
Обозначение	Содержание оксидов, мол. %					Na <sub>2</sub> O/ K <sub>2</sub> O	
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>		
1Na/0K	7,6	0,0	39,9	42,5	10,0	1/0	
2Na/1K	5,1	2,5	39,9	42,5	10,0	2/1	
1Na/1K	3,8	3,8	39,9	42,5	10,0	1/1	
1Na/2K	2,5	5,1	39,9	42,5	10,0	1/2	
0Na/1K	0,0	7,6	39,9	42,5	10,0	0/1	

Таблица 1 – Состав исходных стекол

Полученные материалы были изучены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы адсорбции/десорбции

азота представлены на рисунке 1. В таблице 2 приведены данные по удельной поверхности и объему микро- и мезопор исследуемых стекол.

Таблица 2 – Удельная поверхность и объем пор

Название	Уд. поверхность,	Объем микропор,	Объем мезопор,	
	$ m M^2/\Gamma$	см <sup>3</sup> /г	$cm^3/\Gamma$	
1Na/0K	470,2	0,125	0,093	
2Na/1K	460,4	0,146	0,116	
1Na/1K	450,0	0,147	0,075	
1Na/2K	463,7	0,150	0,027	
0Na/1K	522,7	0,172	0,004	

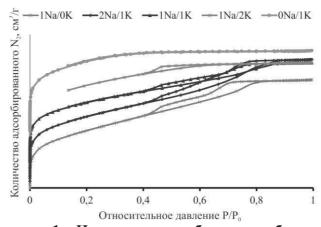


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота

Общими отличительными чертами всех изотерм являются: резкий подъем изотерм при низких давлениях, который указывает на наличие микропор (поры размерами менее 2 нм) и горизонтальная форма изотерм при высоких относительных давлениях, которая указывает на отсутствие в структуре материалов макропор (пор размерами более 50 нм).

Изотермы адсорбции для всех пористых стекол кроме 0Na/1K имеют петлю гистерезиса, что говорит о наличии мезопор (поры размерами от 2 до 50 нм). При этом формы петли гистерезиса сильно отличаются между собой. Для пористых стекол, в исходном составе которых мольная доля оксида калия равна или выше доли оксида натрия (1Na/1K, 1Na/2K) петля гистерезиса узкая, что соответствует наличию мезопор маленького диаметра при небольшом их объеме.

Для остальных стекол петля гистерезиса охватывает более широкий диапазон давлений и указывает на более широкое распределение мезопор по размерам. Изотерма пористого стекла 0Na/1K не имеет петли гистерезиса. Исходя из этого, можно сделать вывод, что при полном замещении оксида калия на оксид натрия при синтезе пористого стекла, получаемые стекла являются микропористыми.

Распределение пор по размеру представлено на рисунке 2.

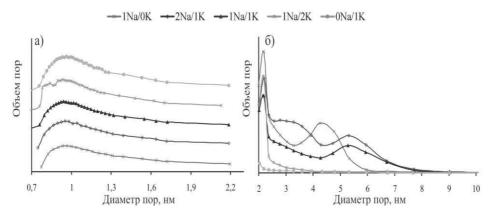


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам: микропор (а), мезопор (б).

Все пористые стекла обладают достаточно большим объемом микропор. Поры диаметром до 2 нм имеют мономодальное распределение, максимум для всех материалов располагается на 0,95 нм (рис 2a). При возрастании содержания калия в стеклах, объем микропор также возрастает, максимальный объем микропор имеет образец 0Na/1K, минимальный объем – 1Na/0K.

Диаметр мезопор в стеклах можно оценить, как 2 - 8 нм (рис.2б). Можно отметить, что пористые стекла с большим количеством натрия имеют большой объем пор данного размера, достигающий максимума у материала 2Na/1K, при увеличении доли калия объем мезопор значительно уменьшается, и у стекла 0Na/1K поры диаметром более 2 нм практически отсутствуют.

Таким образом, было показано, что все материалы характеризуются очень развитой поверхностью, при этом удельная площадь принимает максимальное значение  $522,7\,\mathrm{m}^2/\mathrm{r}$  для пористого стекла  $0\mathrm{Na/1K}$  с максимальным содержанием калия. При замещении оксида натрия на оксид калия в системе  $\mathrm{Na_2O-B_2O_3-SiO_2-GeO_2}$  возрастает объем микропор, а объем мезопор снижается. При этом в стеклах с соотношением оксида калия к оксиду натрия  $1/1\,\mathrm{u}$  выше, доля микропор преобладает.

Авторы благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005), часть экспериментальных работ выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ ( $\Gamma$ 3 № 075-00880-22  $\Pi$ P).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar, A., Influence of textural characteristics on biomineralization behavior of mesoporous SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO bioactive glass and glass-ceramics / Kumar, A., Sudipta, Murugavel, S. // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 242. P. 122511.

- 2. Burunkova, J.A., Arsenic trisulfide-doped silica-based porous glass / Burunkova, J.A., Alkhalil, G., Veniaminov, A.V., Csarnovics, I., Molnar, S., Kokenyesi, S. // Optics & Laser Technology. 2022. Vol. 147. P. 107658.
- 3. Ibrahim, M.H., A Review of Porous Glass-Ceramic Production Process, Properties and Applications / Ibrahim, M.H., Mustaffar, M.I., Ismail, S.A., Ismail, A.N. // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2169(1). P. 012042.
- 4. Janowski, F., Porous Glasses / Janowski, F., Enke D., // Handbook of Porous Solids. 2002. P. 1432-1542.
- 5. Korobatova N.M., Effect of the SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> ratio in the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> system on the characteristics of porous glasses / Korobatova N.M., Koroleva O.N. // Materialia. 2023. Vol. 27 P. 101669.

УДК 544.7

Я. Лю, А.Ю. Годымчук Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ Zn

#### Введение

Наночастицы цинка (НЧ Zn) используются в основных отраслях промышленности, например, для улучшения механических и антикоррозионных свойств полимерных покрытий [1]. Производство, применение и утилизация НЧ могут привести к их попаданию в водоносные горизонты с последующим вредным влиянием на гидробионты [2].

Исследования показали, что на биологические свойства НЧ большое внимание оказывает их коллоидная стабильность, которая в поверхностных водах зависит от рН раствора [3] и концентрации солей [4]. Не смотря на имеющиеся публикации данных по влиянию состава среды на коллоидные свойства НЧ Zn практически отсутствуют.

Целью работы являлось показать влияние концентрации соли и pH на седиментационные свойства наночастиц цинка в водных средах.

## Экспериментальная часть

В работе исследовали НЧ Zn, полученные методом электрического взрыва металлической проволоки (ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, Россия). Согласно данным производителя, средний размер частиц составлял 60 нм, а содержание оксидной пленки – не более 5 мас.%.

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду ( $pH=6,5\pm0,2$ , дистиллятор AЭ-25 MO (OAO ТЗМОИ, Тюмень,