

УДК 666.189.242

**ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ С ПОСТОЯННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2 –
70 МОЛ. %**

М.Ю. Конон^{1*}, Т.В. Антропова¹, Т.Г. Костырева¹, Л.Ф. Дикая¹,
Л.Н. Куриленко¹, Е.А. Семенова¹

¹ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: marina-konon@mail.ru

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, начатого в [1-3], и посвящена изучению их химической устойчивости к соляной кислоте. В качестве объектов изучения были выбраны стекла системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, составов, лежащих в разрезе 70 мол. % SiO_2 , где содержание Fe_2O_3 изменяется от 2 до 10 мол. %, концентрация Na_2O варьируется от 5 до 8 мол. %. По данным [1, 3] эти составы лежат в области ликвации и обладают двухфазной структурой, и, следовательно, представляют практический интерес с точки зрения получения из них пористых стекол (ПС) различного назначения. Вводя Fe_2O_3 в исходную шихту на стадии варки натриевоборосиликатного (НБС) стекла, можно получить ПС с магнитными свойствами. Такие ПС показали свою применимость как разделительные мембраны с магнитными свойствами для хроматографии [4, 5], как матрицы-основы для создания композиционных материалов (получаемых путем заполнения порового пространства различными веществами) [6], а также как носители для биологических материалов (антител, ферментов, белков и др.) [7].

Стекла были синтезированы по методике, описанной в [1]. Для инициации процесса фазового разделения стекла были дополнительно термообработаны при температуре 550 °С в течение 96-144 ч. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Fe) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³ в 3М водном растворе HCl при кипячении. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием методик, приведенных в [1]). О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов (Q_{exp}), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла (S_0) за определенное время. Значения (Q_{exp}/S_0) сопоставляли с теоретически возможным выходом (Q_{calc}/S_0), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности (г/см³). Параметры порового пространства: пористость стекол (W , %) и объем пор (V , см³/г) определяли



весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало $\pm 3\%$ и $\pm 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) исследовали методом БЭТ по тепловой десорбции азота при 77 К. Значения среднего диаметра пор ($D_{\text{ср.}}$) рассчитывали по уравнению 1:

$$D_{\text{ср.}} = (4/S_{\text{уд.}}) \cdot (1/\rho_{\text{каж.}} - 1/\rho_s), \quad (1)$$

где $\rho_s = 2.18 \text{ г/см}^3$ – плотность кремнеземного каркаса; $\rho_{\text{каж.}} = P/V_{\text{обр.}}$ – кажущаяся плотность ПС, г/см^3 ; P – масса образца, г; $V_{\text{обр.}}$ – объем образца, см^3 [1].

Было установлено, что по сравнению с НБС стеклами близких составов без железа, при добавлении Fe_2O_3 скорость кислотной проработки уменьшается во всех выбранных разрезах по Na_2O , т.е. химическая устойчивость к соляной кислоте увеличивается. В разрезе 8 мол. % Na_2O к сквозной проработке с получением ПС пригодны лишь составы, содержащие до 5 мол. % Fe_2O_3 , причем железо присутствует в них в виде примесей. В стеклах с большим содержанием Fe_2O_3 выход компонентов нестойкой фазы (Na и B) не превышает 50%, а случае максимальной концентрации введенного железа (10 мол. %) составляет лишь 3-6%, вследствие чего такие стекла не являются пористыми.

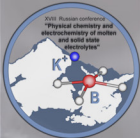
Все исследованные стекла в разрезах 5 и 6 мол. % Na_2O пригодны для получения неразрушающихся в ходе травления объемных образцов ПС, содержащих Fe_2O_3 как в виде примесей, так и в значительных количествах. Содержание железа в ПС повышается по мере увеличения его концентрации в двухфазном стекле, но содержание Na_2O и B_2O_3 остается практически постоянным для всего разреза. Содержание SiO_2 составляет порядка 90 %, что характерно для ПС.

Определены параметры пористой структуры полученных ПС. Для выбранных составов значения этих параметров лежат в следующих диапазонах: $S_{\text{уд.}}$ – 43-184 $\text{м}^2/\text{г}$, $D_{\text{ср.}}$ – 4-14 нм, V – 0.25-0.36 $\text{см}^3/\text{г}$ и W порядка 35-44%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0097-2019-0015).

Список литературы

1. 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.
2. Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L. // Optica Applicata 2019. V. 49. N. 3. P. 437-444.
3. Konon M., Stolyar S., Polyakova I., Drozdova I., Semenova E., Antropova T. // Phys Chem Glasses. 2019. V. 60. N. 3. P. 115-124.



4. Voevodina I.N., Marchenko Ya.Yu., Nikolaev B.P., Yakovleva L.Yu. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. N. 7. P. 1083.
5. Volkova A.V., Ermakova L.E., Kashpurina E.A., et al // Glass Phys Chem. 2016. V. 42. N 3. 322.
6. Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А. Пат. 2594183 (Россия). 2016.
7. Beall G. H., Mansfield G. R., Schreurs J. W. H. Pat. 4395271 (USA). 1983.

УДК 66.087

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОРИСТОГО НИКЕЛЕВОГО ОСАДКА НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ КАТОДНОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА

Т.С. Кулошвили^{1*}, Т.Н. Останина¹, А.А. Кривенко¹, Н.И. Останин¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: wolf.ramm@mail.ru

В настоящее время особую актуальность приобрели вопросы, касающиеся синтеза материалов, которые могут быть использованы в качестве электродов для получения чистого водорода методом электролиза воды, электрохимических конденсаторов и аккумуляторов. Электроды для подобных систем должны проявлять каталитические свойства по отношению к реакциям, протекающим на них, и обладать развитой поверхностью.

Целью данной работы являлось исследование каталитических свойств пористых никелевых материалов, синтезированных электрохимическим методом. Пористые никелевые осадки получали в гальваностатическом режиме при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$. Электролит для получения никелевых пен содержал $0,2 \text{ М NiCl}_2$ и $2 \text{ М NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 3,4$). Рабочим электродом служила медная проволока, диаметром 1 мм , с нанесенным на нее матовым никелевым покрытием, толщиной 9 мкм . Потивозлектродом и электродом сравнения служили никелевая пластина и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Водород, выделяющийся параллельно с осаждением пористого осадка, собирали при помощи бюретки, заполненной электролитом и размещенной над рабочим электродом. Время электролиза меняли от 5 до 30 минут. Все электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N.

Полученные никелевые пены представляли собой рыхлую крепко сцепленную с подложкой структуру со сквозными порами. Значения