

На правах рукописи

ЖУРА

Наталья Александровна

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ
СТЕКЛЯННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНЫМИ РАДИУСАМИ ПОР В
РАСТВОРАХ 1:1, 2:1 И 3:1 - ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Специальность 02.00.11 - коллоидная химия.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии химического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета и на кафедре химии Могилевского технологического института.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Сидорова Марианна Петровна,
доктор химических наук, профессор Поляченко Олег Георгиевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Усьяров Олег Георгиевич,
кандидат химических наук
Клочкова Ольга Владимировна.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский технологический
институт (технический университет).

Защита диссертации состоится "20" июля 1996 г. в 15⁰⁰
часов на заседании диссертационного совета Д - 063.57.06 по защите
диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук
при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу:
199004, Санкт-Петербург, Средний проспект, д.41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им.
А.М.Горького СПбГУ.

Автореферат разослан "____" _____ 1996 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор

А.А.Белюстин

Актуальность темы. Пористые стекла (ПС), продукты сквозной кислотной проработки термообработанных щелочборосиликатных стекол, находят в последнее время все более широкое практическое применение. Основные преимущества ПС как сорбентов заключаются в их термической, химической и микробиологической стойкости и механической прочности в сочетании с регулируемыми структурными характеристиками.

Пропитка ПС растворами солей и последующее спекание импрегнированного стекла до закрытия пор дает возможность получать монолитные высококремнеземные (содержание 96-98% SiO_2) материалы (кварцоиды) с заданными свойствами (фотохромные, магнитооптические, электропроводящие и другие). В лазерной технике и в оптическом приборостроении в последнее десятилетие ПС начали успешно применять в качестве активных элементов твердотельно-жидкостных лазеров и в качестве твердотельной матрицы для изготовления микрооптических элементов.

Возможность регулирования в широких пределах радиуса пор ПС позволяет использовать их в качестве мембран для разделения и очистки смесей различных веществ - электролитов, полимеров и биополимеров, а также газов. Следует отметить также, что возможность получения пористых стеклянных мембран одного химического состава в широком диапазоне размеров пор делает их удобными модельными объектами для оценки влияния дисперсности на электроповерхностные характеристики мембран.

Практически во всех случаях для использования пористых стекол необходимо знать как параметры структуры порового пространства, так и электроповерхностные характеристики границы раздела ПС - раствор электролита. Поэтому комплексное исследование структурных, адсорбционных и электрокинетических характеристик пористых стекол в растворах различных электролитов является, несомненно, актуальным.

Целью работы являлось определение равновесных (адсорбции потенциалопределяющих ионов, адсорбционных потенциалов ионов, констант поверхностных реакций, потенциалов двойного электрического слоя (ДЭС)) и транспортных (чисел переноса противоионов, поверхностной проводимости, потенциала течения, электрофоретической подвижности частиц) электрохимических характеристик пористых стеклянных мембран одного химического состава в зависимости от их структурных параметров.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование структурных и электроповерхностных характеристик пористых стеклянных мембран в широком диапазоне размеров пор (1,3-160 нм), состава и концентраций 1:1, 2:1 и 3:1 - зарядных электролитов. На основе полученного комплекса экспериментальных данных рассчитаны равновесные и

транспортные характеристики исследованных мембранных систем и проанализирована их зависимость от радиуса пор, концентрации электролита и вида противоиона.

Практическая ценность. Проведенные исследования важны для отработки оптимальных условий получения пористых стекол с заданными коллоидно-химическими параметрами, что необходимо в связи с их практическим использованием в качестве селективных мембран, электрокинетических датчиков, сорбентов, а также в лазерной технике и оптическом приборостроении.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были доложены на Международной конференции "Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды" (Минск, 1994), 20-й Международной конференции "Электрохимия мембран" (Туапсе - Краснодар, 1995) и Международном симпозиуме по коллоидной химии (Вагенинген, Нидерланды, 1995). По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и тезисы доклада.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования структуры микро- и макропористых стекол.
- Результаты изучения адсорбции потенциалопределяющих ионов в зависимости от размера пор мембран, pH и состава фонового электролита.
- Результаты определения электрохимических характеристик ПС (чисел переноса ионов, поверхностной проводимости) в зависимости от среднего радиуса пор, концентрации электролита и вида противоиона.
- Результаты измерений потенциалов течения и электрофоретической подвижности частиц, а также рассчитанные из них зависимости электрокинетического потенциала от pH и концентрации электролита для мембран с различными радиусами пор.
- Результаты расчетов констант поверхностных реакций, адсорбционных потенциалов ионов, полного и электрокинетически подвижного зарядов, потенциалов ДЭС, конвективной составляющей электропроводности порового раствора, подвижностей ионов в рамках гомогенной и гетерогенной (с учетом перекрывания ДЭС) моделей.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа объемом 176 страниц машинописного текста состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методик исследования, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и приложения. В диссертации приво-

дится 55 рисунков, 18 таблиц, список литературы, включающий 152 наименования.

Во введении кратко излагаются актуальность исследования и цели работы.

В обзоре литературы рассматриваются: 1. общие представления о механизме процесса формирования пористой структуры стекла, а также влияние состава исходного стекла, режимов его тепловой и химической обработки на структуру получаемых пористых стекол; 2. процесс зарядки поверхности ПС с использованием классических и современных представлений об образовании и строении ДЭС на поверхности оксидов; 3. электрокинетические и адсорбционные характеристики тонкопористых мембран, в том числе имеющиеся в литературе немногочисленные данные по исследованию электроповерхностных свойств пористых стекол; 4. данные по изучению оптических и структурных параметров ПС.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.

В качестве объектов исследования были выбраны мембраны, изготовленные в лаборатории физико-химических свойств стекла ИХС РАН и на кафедре физической химии Санкт-Петербургского педагогического университета из исходного натриевоборосиликатного стекла ДВ-1 состава (мол. %): 1 - 6,81 Na₂O · 20,9 B₂O₃ · 0,29 Al₂O₃ · 72 SiO₂ и 2 - 7 Na₂O · 23 B₂O₃ · 70 SiO₂. Для формирования двухкаркасной структуры стекла были термообработаны, а затем образцы подвергались кислотной проработке растворами HCl в различных температурных режимах для получения микропористых (МИП) стекол (радиус пор $r < 10$ нм). Для получения макропористых (МАП) стекол ($r > 10$ нм) мембраны дополнительно обрабатывали растворами КОН или NaOH. Конечные ПС состояли из 96 мол. % SiO₂, а также содержали остаточные количества оксидов натрия и алюминия и 3,5-3,8 мол. % оксидов бора. Исследованные мембраны представляли собой диски диаметром 2-3 см и толщиной около 0,2 см.

Изучение электроповерхностных свойств пористых стекол проводилось в растворах HCl, NaCl, KCl, CsCl, BaCl₂ и LaCl₃ в интервале концентраций 10^{-4} + 1 моль/л.

В ходе исследований использовались следующие методы: удельная поверхность (S_0) определялась методом тепловой десорбции аргона с хроматографической регистрацией; объемная пористость ПС (ω) определялась взвешиванием сухой и влагонасыщенной мембран; коэффициент протеклости (β) - методом фильтрации жидкости; адсорбция потенциалопре-

деляющих ионов (Γ_1) определялась методами непрерывного потенциометрического титрования и отдельных проб; измерения электропроводности мембран (κ) проводились разностным методом; величина электрокинетического потенциала пористых стекол (ζ) определялась методами потенциала течения и ультрамикророзэлектрофореза; числа переноса ионов в мембранах (n_1) измерялись методом мембранного потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Структурные характеристики мембран. Для исследованных мембран значения среднего радиуса пор были рассчитаны тремя способами:

$$r(\omega) = \sqrt{8\eta Gd/\omega}, \quad r(\beta) = \sqrt{8\eta Gd\beta}, \quad r(S_0) = \frac{2\omega}{(1-\omega)\rho S_0} \quad (1)$$

где η - вязкость раствора, d - толщина мембраны, ρ - плотность стекла, S_0 - удельная поверхность, β - коэффициент структурного сопротивления. Полученные значения структурных параметров ПС представлены в табл. 1 (мембраны маркированы в соответствии с радиусами пор в нм).

Коэффициент фильтрации G удалось измерить только для МАП стекол. Для МИП стекол скорость фильтрации падала во времени (при $P = \text{const}$) вплоть до полной остановки потока, вследствие "запирания" поровых каналов (при давлениях 1-4 атм) подвижным "вторичным" кремнеземом, образовавшимся в процессе выщелачивания стекла. Для МАП стекол наблюдалась зависимость величин G от концентрации раствора (кроме ПС-13) за счет влияния электровязкостного эффекта.

Сопоставление величин $r(\omega)$, $r(\beta)$ и $r(S_0)$ показывает, что во всех случаях $r(\beta) > r(\omega)$, что может быть связано как с наличием тупиковых пор, так и с извилистостью поровых каналов; значения $r(S_0)$ достаточно хорошо согласуются с величинами $r(\beta)$.

Проведенные нами исследования взаимодействия пористых стекол с растворами электролитов показали, что длительное нахождение (в течение 2-3 месяцев) ПС в концентрированных ($c > 0,1$ моль/л) растворах солей приводит к существенному изменению структурных параметров. Так, для наиболее тонкопористой мембраны средний радиус пор увеличился почти в 5 раз (ПС-6,1(1,3) - мембрана обозначена в соответствии с конечным и исходным размерами пор), а удельная поверхность уменьшилась практически в 2 раза. Произшедшие структурные изменения отразились и на величинах β , которые уменьшались для тонкопористых мембран с ростом концентрации раствора и обнаруживали зависимость от вида электролита. Эти изменения связаны, по-видимому, с вымыванием кремнегеля из

Таблица 1.

Структурные параметры исследованных мембран.

Мембрана	ω	β^{*1}	S_0 м ² /г	$G \cdot 10^{11}$ см ² ·с/г	$r(S_0)$ нм	$r(\omega)$ нм	$r(\beta)$ нм
ПС - 1,3	0,24	15,6	182		1,3		
ПС - 2,1	0,24	14,4	117		2,1		
ПС - 2,4	0,25	13,1	107		2,4		
ПС - 13	0,50	3,4	62,4	3,25	13	10	13
ПС - 26	0,58	2,9	48,9	14,6	25	20	26
ПС - 42	0,62	2,8	32,8	31,0	43	32	42
ПС - 66	0,52	2,6	15,6	74,0	60	56	66
ПС -160	0,57	2,5	10,0	68 0	(115)	134	160

*1) Приведенные величины β измерены в 0,1 моль/л растворах HCl и NaCl.

порового пространства при увеличении концентрации электролита. Зависимость значений β от вида противоиона можно связать с различной величиной степени набухания геля, зависящей от гидратации иона ($K^+ < Na^+ < Ba^{2+} < La^{3+}$) и увеличивающей значения β в этом ряду.

Следует отметить, что полученные нами значения объемной пористости ($\omega = 0,4$) и размера пор для ПС-6,1(1,3) и ПС-6,4(2,4) приближаются к величине объемной доли нестойкой фазы в исходном стекле и размеру занимаемых ею каналов по данным электронной микроскопии.

Адсорбция потенциалопределяющих ионов (ПОИ) была измерена для всех исследованных систем. Изучение кинетики адсорбционного процесса показало, что для МАП стекол значения Γ_{OH^-} , полученные динамическим и статическим методами совпадают. Для МИП стекол в области pH < 6 оба метода дают близкие величины, а с увеличением pH значения Γ_{OH^-} , полученные динамическим методом, являются заниженными. Показано, что значения Γ_{OH^-} возрастают с ростом pH и концентрации фона в соответствии с увеличением степени диссоциации силанольных групп поверхности.

Сопоставление величин адсорбции OH^- -ионов для различных ПС приведено на рис. 1. Наблюдаемая тенденция роста значений Γ_{OH^-} с увеличением размера пор (особенно выраженная в щелочной области) может быть обусловлена влиянием кинетики процесса (для МИП стекол), некото-

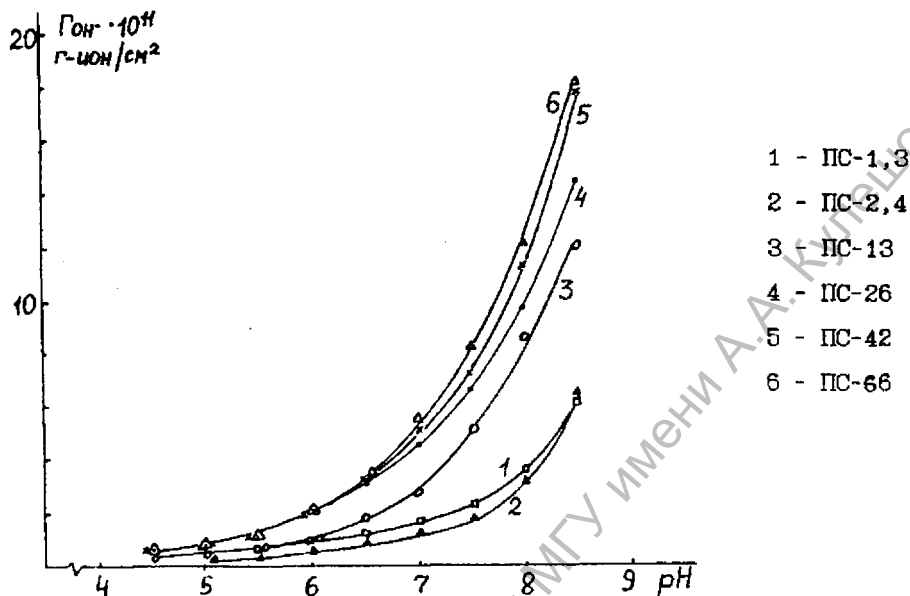
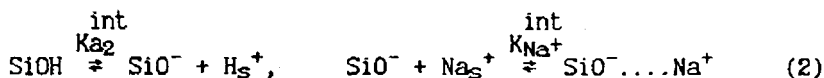


Рис. 1. Зависимость адсорбции потенциалопределяющих ионов (динамический метод) от pH и радиуса пор на фоне 0,1 моль/л раствора NaCl для исследованных пористых стекол.

рыми отличиями в составе стекла, а также влиянием перекрытия ДЭС (для МИП стекол). Аномально высокие значения $\Gamma_{ОН^-}$ для ПС-1,3, по-видимому, связаны с большим содержанием, по сравнению с другими ПС, оксидов бора и алюминия.

Результаты определения значений $\Gamma_{ОН^-}$ в зависимости от вида электролита показали, что для щелочных металлов наблюдается прямой лиотропный ряд, а увеличение заряда противоиона приводит к росту величины $\Gamma_{ОН^-}$ как за счет увеличения специфичности взаимодействия ионов с поверхностью ПС, так и за счет роста ионной силы фонового электролита.

Полученные зависимости $\Gamma_{ОН^-}$ - pH были использованы для расчета констант поверхностных реакций (pK_1):



и адсорбционных потенциалов ионов (Φ_1) в рамках модели ионных пар (табл. 2).

Таблица 2.

Константы поверхностных реакций и адсорбционные потенциалы ионов в ДЭС.

Система	pK_{a2}^{int}	$pK_{Me^+}^{int}$	$-\Phi_{OH^-}$ кДж/моль	$-\Phi_{Me^+}$ кДж/моль
NaCl				
ПС - 1,3	6,2	-0,3	54	11
ПС - 2,1+13	6,8	-0,3	50	11
ПС - 26+160	6,5	-0,3	52	11
KCl				
ПС - 1,3	5,8	-0,4	56	12
ПС - 2,4	6,4	-0,4	53	12
CsCl				
ПС - 6,1(1,3)+ 18(13)	6,4	-1,0	53	15

Сопоставление констант диссоциации силанольных групп pK_{a2}^{int} , полученных для растворов NaCl, показывает, что эти величины попадают в интервал значений, приводимый в литературе для SiO₂. Уменьшение значений pK_{a2}^{int} в растворах KCl и CsCl связано с большей специфичностью ионов K⁺ и Cs⁺, по сравнению с Na⁺, вследствие их меньшей гидратированности. Адсорбционные потенциалы OH⁻-ионов составляют 50-56 кДж/моль, что также согласуется с литературными данными. Отметим, что константы образования ионных пар и адсорбционные потенциалы ионов Na⁺, K⁺, Cs⁺ не зависят от размера пор.

Сопоставление концентрационных зависимостей чисел переноса противоионов для всех исследованных ПС в растворах NaCl приведено на рис. 2. Видно, что с ростом радиуса пор и концентрации электролита величины n_+ монотонно убывают в соответствии с уменьшением вклада ионов ДЭС в процессы мембранного транспорта. Отметим, что для наиболее тонкопористой мембраны ПС-1,3 электрохимическая активность сохраняется вплоть до децимолярного раствора, а увеличение радиуса пор менее, чем в два раза приводит к резкому падению n_+ .

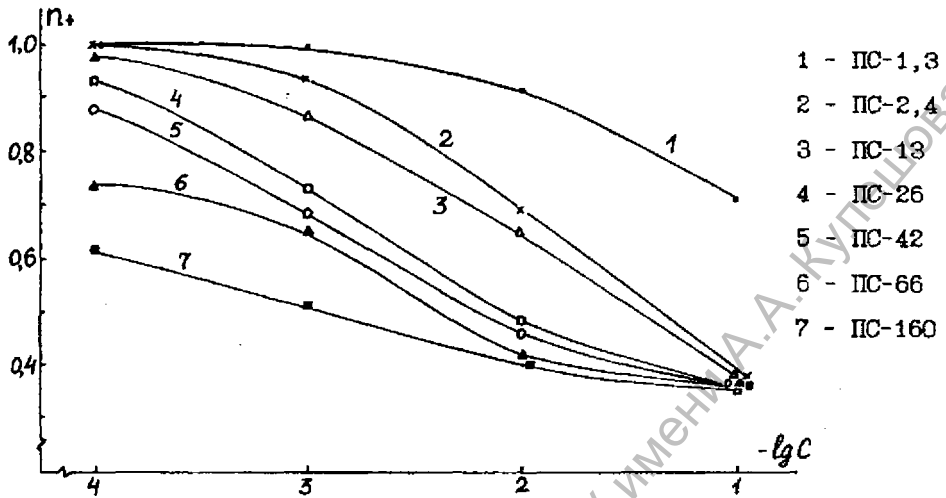


Рис. 2. Зависимость чисел переноса ионов Na^+ от концентрации раствора NaCl для исследованных мембран.

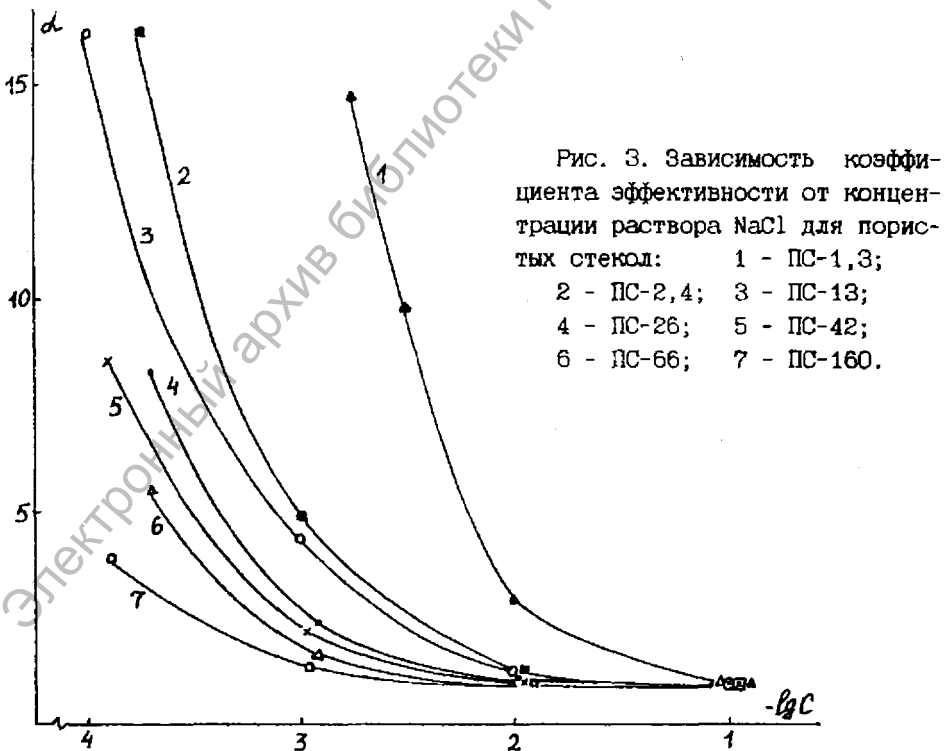


Рис. 3. Зависимость коэффициента эффективности от концентрации раствора NaCl для пористых стекол: 1 - ПС-1,3; 2 - ПС-2,4; 3 - ПС-13; 4 - ПС-26; 5 - ПС-42; 6 - ПС-66; 7 - ПС-160.

Изучение влияния вида противоиона и величины его заряда на значения n_+ показало, что концентрационная зависимость n_+ имеет обычный характер и величины n_+ уменьшаются в ряду $K^+ > Na^+ > Ba^{2+} > La^{3+}$ при $c = \text{const}$ в связи с ростом специфических взаимодействий противоионов с поверхностью, а также с непостоянством ионной силы.

По результатам измерений электропроводности мембран были рассчитаны величины коэффициентов структурного сопротивления β , коэффициентов эффективности α и удельной поверхностной проводимости K_S .

Зависимости величин α от концентрации раствора NaCl для всех исследованных стекол приведены на рис. 3. Видно, что значения α уменьшаются с ростом концентрации и радиуса пор в соответствии с уменьшением вклада ионов ДЭС в проводимость системы. Такой же характер зависимости мы наблюдали и для других электролитов. Следует отметить, что наименьшие значения α были получены в растворах HCl, что связано с меньшим зарядом поверхности в кислой области pH (при одинаковой ионной силе). Обращает на себя внимание тот факт, что поверхностная проводимость наблюдается и в 10^{-2} моль/л растворе HCl, то есть вблизи ТНЗ.

Анализ найденных величин K_S (табл. 3) показывает, что во всей концентрационной области для МИП стекол значения K_S в $3+6$ раз меньше, по сравнению с МАП, несмотря на то, что заряд поверхности для ПС-2,4+160 в нейтральной области pH отличается менее, чем в два раза. Причиной этого может быть значительное уменьшение подвижности ионов в поровом пространстве МИП стекол вследствие присутствия кремнегеля. Выдвинутое предположение подтверждается прямыми измерениями коэффициентов диффузии ионов D в МИП стеклах^{*)}, свидетельствующими об уменьшении величин D практически на порядок. Следует отметить также, что наблюдается тенденция к увеличению K_S с ростом электрокинетического радиуса k_g при $k_g < 3$, связанная с влиянием перекрытия ДЭС.

Величины K_S для ПС в растворах HCl значительно выше, чем в растворах NaCl, что, возможно, связано как с более высокой подвижностью ионов H^+ , так и с дополнительным вкладом адсорбированных Cl^- -ионов.

Значения электрокинетических потенциалов, рассчитанные по уравнению Гельмгольца-Смолуховского с учетом поверхностной проводимости

*) Антропова Т.В. Воздействие растворов минеральных кислот на пластины ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол. // Дис... канд. хим. наук. -Л.-1986. -215с.

Таблица 3.

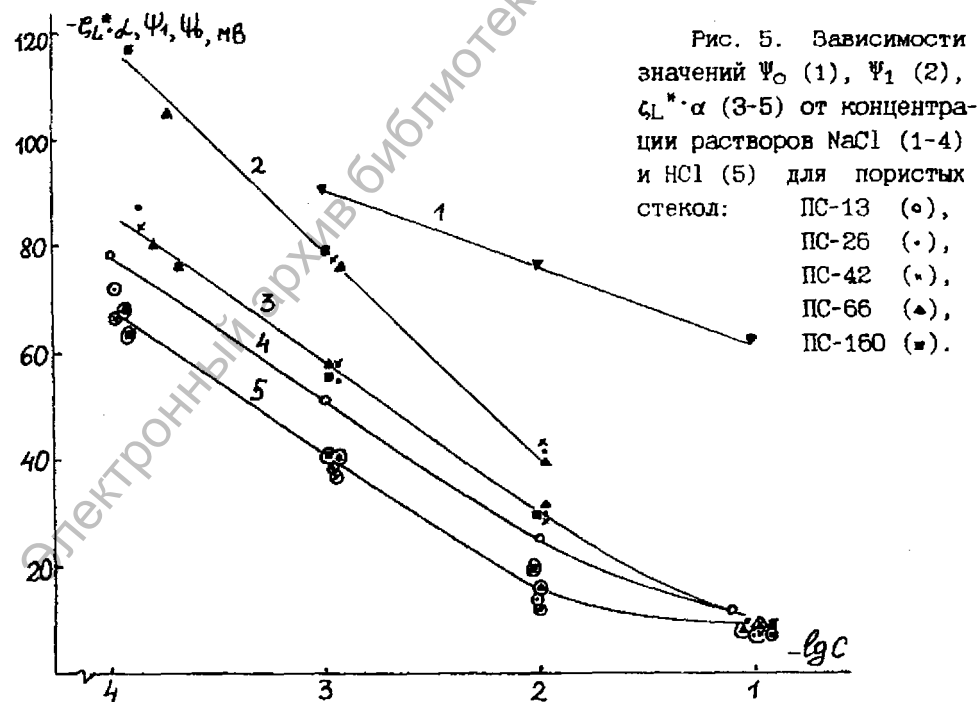
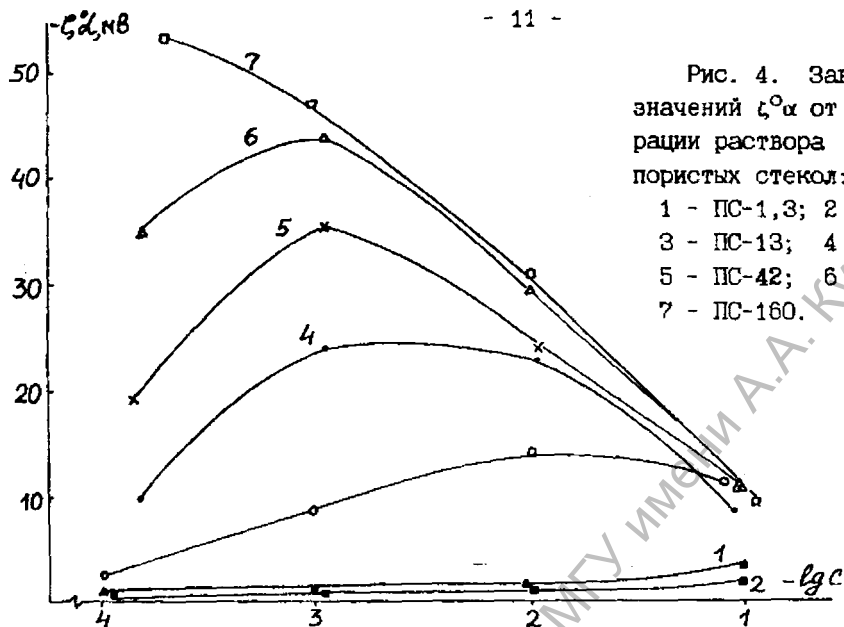
Удельная поверхностная проводимость пористых стекол в растворах NaCl

с, моль/л	$1+2 \cdot 10^{-4}$			10^{-3}			10^{-2}		
	кг	$K_S \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$	$K_S^{eo} \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$	кг	$K_S \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$	$K_S^{eo} \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$	кг	$K_S \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$	$K_S^{eo} \times 10^{10} \text{ Ом}^{-1}$
ПС - 1,3	0,042	0,76		0,13	1,5		0,42	1,7	
ПС - 2,4	0,078	0,27		0,25	0,47		0,78	0,29	
ПС - 13	0,43	1,2	0	1,36	2,2	0,44	4,31	1,8	0,51
ПС - 26	1,21	2,1	0,57	2,99	2,5	0,96	8,93	1,9	0,76
ПС - 42	1,61	2,4	0,66	4,83	3,4	1,2	14,67	2,1	0,76
ПС - 66	3,11	3,1	0,80	8,12	3,2	0,98	24,07	1,6	0,77
ПС - 160	6,15	3,3	0,79	17,26	3,2	1,1	53,53	(0,8)	0,82

($\zeta^0 \alpha$), приведены на рис. 4. Видно, что для МАП стекол зависимости $\zeta^0 \alpha - \lg c$ проходят через максимум при $r(\beta) < 160$ нм и увеличиваются с ростом радиуса пор мембран при $c < 10^{-2}$ моль/л (нарушение последовательности кривых для ПС-1,3 согласуется с данными по заряду поверхности этого стекла). Нормальная концентрационная зависимость величин ζ для макропористых стекол получается только при введении поправки f на перекрытие ДЭС (ζ^*) (рис. 5). Значения f были рассчитаны в рамках модели Райса-Уайтхеда (ζ_R^*) для цилиндрических капилляров в приближении малых потенциалов и в рамках модели Левина (ζ_L^*). Из рис. 5 видно, что зависимости $\zeta_L^* \alpha - \lg c$ для МАП стекол линейны при $c = 10^{-4} + 10^{-2}$ моль/л и практически не зависят от размера пор при постоянном заряде поверхности как в NaCl, так и в HCl.

В работе было изучено влияние вида противоиона на положение изоэлектрической точки (ИЭТ)^{*)}. В растворах индифферентного электролита

^{*)} Зависимости $\zeta - pH$ при $c = 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л были сняты методом ультрамикророзфореза.



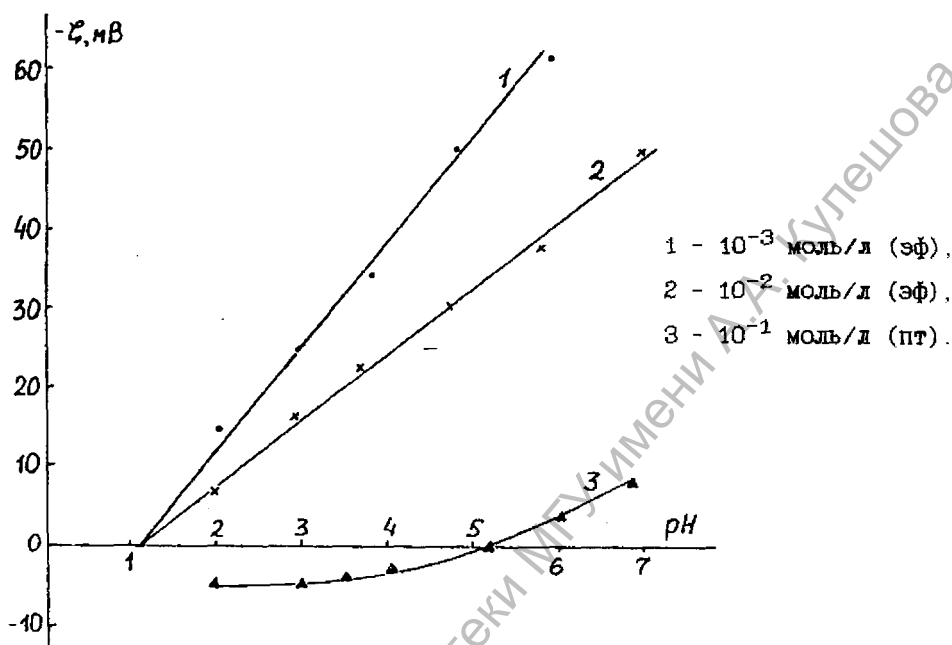


Рис. 6. Зависимости электрокинетического потенциала ПС-160 от pH на фоне растворов CsCl различной концентрации.

(NaCl) $pH_{ИЭТ}$ не зависит от концентрации фона и размера пор и равно 1,1. Однако, в растворах CsCl была обнаружена значительная специфичность ионов Cs^+ к поверхности стекла. На рис. 6 показано, что в 10^{-1} моль/л растворе CsCl наблюдается смещение ИЭТ до $pH_{ИЭТ} = 5,1$. Специфическая адсорбция Cs^+ может быть связана как с его большим кристаллографическим радиусом, обуславливающим большую поляризуемость, так и с меньшей степенью гидратации, что облегчает подход иона к гидратированной поверхности. Рассчитанное из положения ИЭТ с использованием изотермы адсорбции Штерна - Ленгмюра и условий электронейтральности значение Φ_{Cs^+} составило -15 кДж/моль, что совпадает с величиной адсорбционного потенциала Cs^+ , найденного из результатов потенциометрического титрования (см. табл. 2).

Исследование зависимости электрокинетического потенциала от pH на фоне растворов $LaCl_3$ показало, что для ПС-66 при всех исследованных концентрациях фонового электролита и $pH > 6,3$ наблюдается смена знака и резкое увеличение электрокинетического потенциала, что можно

связать с процессом гидролиза LaCl_3 , идущим вплоть до образования положительно заряженного $\text{La}(\text{OH})_3$.

Для МП стекол в рамках гомогенной модели проведены расчеты концентраций ионов в поровом растворе, конвективной составляющей электропроводности и потенциалов Доннана.

Для МАП стекол результаты измерений адсорбционных и электрокинетических параметров были использованы (в рамках гетерогенной модели) для оценки вклада конвективного переноса в поверхностную проводимость (K_S^{eO}), расчета значений Ψ_1 -потенциала по уравнению Бикермана-Смолуковского и уравнению Гуи.

Электроосмотическая подвижность жидкости в порах, рассчитанная из величин потенциалов течения невелика и имеет тенденцию к росту с увеличением kg . Конвективная составляющая удельной поверхностной проводимости МАП стекол достаточно велика и достигает 20-40% (табл. 3). Отметим, что при не зависящем от размера пор электрокинетическом потенциале, величины K_S^{eO} уменьшаются с ростом степени перекрытия ДЭС. Сопоставление величин концентрационной составляющей поверхностной проводимости ($K_S - K_S^{\text{eO}}$), показывает, что она слабо зависит от концентрации электролита и размера пор при $kg > 3$.

Рассчитанные из K_S величины Ψ_1 при $kg > 3$ не зависят от размера пор и линейно уменьшаются с ростом концентрации электролита, причем наклон зависимости $\Psi_1 - \lg c$ больше, чем для $\zeta_L \cdot \alpha - \lg c$ (рис. 5). Это может быть вызвано как удалением границы скольжения от поверхности по мере разбавления раствора, так и участием ионов недиссоциированных поверхностных групп в проводимости (протонный механизм проводимости), что приводит к завышению $|\Psi_1|$.

Сопоставление величин Ψ_1 и $\Psi_1(\delta)$, рассчитанной из полного заряда поверхности по уравнению Гуи, показало что при $c = 10^{-2}$ моль/л значения Ψ_1 , найденные различными методами, практически совпадают, а в 10^{-3} моль/л растворе $|\Psi_1(\delta)| < |\Psi_1|$. Результаты расчета Ψ_0 -потенциалов из констант поверхностных реакций (рис. 5), показывают, что с уменьшением концентрации электролита наблюдается тенденция к сближению $\zeta_L \cdot \alpha$ и Ψ_0 . Кроме того, при $c < 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л $|\Psi_0|$ может стать меньше $|\Psi_1|$. Анализ полученных результатов показывает, что для корректного расчета Ψ_1 -потенциалов из значений K_S в разбавленных растворах индифферентных электролитов необходимо учитывать вклад дополнительных механизмов поверхностной проводимости.

ВЫВОДЫ

1. Для пористых стекол с радиусами пор $1,3 + 160$ нм проведено комплексное исследование равновесных и транспортных электрохимических характеристик, а также структурных параметров. Исследования проводились в растворах HCl , NaCl , KCl , CsCl , BaCl_2 и LaCl_3 в области концентраций $10^{-4} + 1$ моль/л.

2. Установлено, что длительное нахождение ПО в концентрированных растворах солей ($c > 0,1$ моль/л) приводит к увеличению значений γ , ω и уменьшению S_0 . Наличие "вторичного" кремнезема в порах МИП стекол приводит к зависимости величин G от времени при $P=\text{const}$, а также к зависимости значений β от концентрации и вида электролита. Для МАП стекло наблюдалась зависимость G от концентрации раствора вследствие электровязкостного эффекта.

3. Зависимости адсорбции потенциалопределяющих ионов Γ_{OH^-} от pH и концентрации фонового электролита имеют характер, обычный для оксидной поверхности. Установлено, что для ионов щелочных металлов наблюдается прямой лиотропный ряд. Увеличение степени специфического взаимодействия противоионов с поверхностью ПС ($\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{La}^{3+}$) приводит к соответствующему увеличению Γ_{OH^-} . Константы поверхностных реакций и адсорбционные потенциалы ионов OH^- имеют порядок, обычный для SiO_2 . Для ионов щелочных металлов наблюдается прямой лиотропный ряд: $\Phi_{\text{Na}^+} < \Phi_{\text{K}^+} < \Phi_{\text{Cs}^+}$.

4. Числа переноса противоионов в ПС n_1 и коэффициент эффективности α закономерно уменьшаются по мере увеличения концентрации электролита и размера пор. Увеличение специфичности противоиона приводит к уменьшению n_1 и α как с ростом заряда противоиона, так и с увеличением кристаллографического радиуса однозарядного иона.

5. Удельная поверхностная проводимость K_S имеет порядок $10^{-9} + 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ и при $kr > 3$ значения K_S не зависят от размера пор. Меньшие значения K_S в микропористых стеклах могут быть связаны как с меньшим зарядом поверхности, так и с уменьшением подвижности ионов в ДЭС. Заметная поверхностная проводимость ПС в растворах HCl при приближении к изоэлектрической точке может быть связана как с высокой подвижностью ионов H^+ , так и с адсорбцией коионов Cl^- .

6. Установлено, что зависимости величин электрокинетических потенциалов $|\zeta^0|$ и $|\zeta^0 \cdot \alpha|$ от концентрации электролита имеют экстремальный характер и увеличиваются с ростом радиуса пор при $c < 10^{-2}$

моль/л. Зависимости ζ^* - lgc линейны при $c = 10^{-4} + 10^{-2}$ моль/л и при $r > 13$ нм не зависят от размера пор.

7. Исследования влияния вида противоионов на положение ИЭТ показали, что в индифферентном электролите (NaCl) $pH_{ИЭТ} = 1,1$ и не зависит от размера пор в исследованном диапазоне r и концентрации фона. Специфическая адсорбция ионов Cs^+ (при $c = 0,1$ моль/л) приводит к смещению $pH_{ИЭТ}$ до 5,1. Показано, что в растворах $LaCl_3$ ($10^{-3} + 10^{-1}$ г-экв/л) смена знака ζ -потенциала ПС происходит при $pH > 6,3$; при этом характер кривых $\zeta - pH$ определяется процессом гидролиза $LaCl_3$, идущим до образования положительно заряженного $La(OH)_3$, а также процессами адсорбции и гетерокоагуляции.

8. Результаты измерений адсорбционных и электрокинетических параметров ПС были использованы для расчета потенциалов ДЭС, оценки конвективной составляющей поверхностной проводимости, подвижностей и положения границы скольжения. Анализ соотношения потенциалов ДЭС (Ψ_0 , Ψ_1 , ζ^*) и величин подвижностей противоионов свидетельствует о необходимости учета дополнительного механизма поверхностной проводимости при $c < 10^{-2}$ моль/л, не связанного с ионами индифферентного электролита.

В руководстве работой принимала участие кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИХ СПбГУ Ермакова Людмила Эдуардовна.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Ермакова Л.Э., Жура Н.А., Сидорова М.П. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах в растворах 1:1, 2:1 и 3:1 - зарядных электролитов. // Коллоидн. журн.-1993.-Т.55.-№5.- С.62-66.
2. Жура Н.А., Ермакова Л.Э., Сидорова М.П. Структурные и электрохимические характеристики пористых стекол в растворах различных электролитов. // Коллоидн. журн.-1993.-Т.55.-№5.-С.67-72.
3. Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Жура Н.А. Расчет характеристик двойного электрического слоя пористых стекол из электрокинетических измерений. // Коллоидн. журн.-1993.-Т.55.-№5.-С.148-153.
4. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Жура Н.А. Коллоидно-химические параметры пористых стекол в растворах хлорида цезия. // Коллоидн. журн.-1995.-Т.57.-№6.-С.798-803.
5. Жура Н.А., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э. Коллоидно-химические свойства пористых стекол в растворах электролитов. // Тезисы докладов Международной конференции.-Минск.-1994.-С.12-13.