

Г. Васильєва¹, В. Яковлев², Ю. Килівник², М. Циба²

Радіаційно-індуковані зміни поруватої структури іонообмінних сорбентів на основі фосфату титану та силікату цирконію

¹Ужгородський національний університет, м. Ужгород, вул. Капітульна 9А, h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України, м. Київ, вул. Генерала Наумова, 13, ispe@ispe.kiev.ua

У даній роботі описано зміни загальної питомої площі поверхні та об'єму мікро- і мезопор синтетичних неорганічних сорбентів – фосфату титану та силікату цирконію при опроміненні жорсткими γ -квантами. Оцінено енергію вторинних електронів, генерованих у речовині при опроміненні, ймовірність проходження фотоядерних процесів та можливі механізми радіаційних змін, які відбуваються на поверхні сорбентів. Висловлено припущення про доцільність застосування різних методів розрахунку поверхні та об'єму мікро- і мезопор для оцінювання параметрів поверхні сорбентів.

Ключові слова: площа поверхні, фосфат титану, цирконій силікат, мікропори, мезопори, ізотерма адсорбції

Стаття поступила до редакції 23.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Вивчення стійкості різних матеріалів до дії радіації є дуже важливим, як і дослідження радіаційно-індукованих змін властивостей речовин. Найбільш вивченим є радіаційний вплив на метали та тверді тіла кристалічної будови з властивостями напівпровідників [1-5]. Значно менше наукової літератури присвячено дії іонізуючого випромінювання на аморфні тверді тіла [1].

У даній роботі описано зміни загальної питомої площі поверхні та об'єму мікро- і мезопор синтетичних неорганічних сорбентів – фосфату титану та силікату цирконію при опроміненні жорсткими γ -квантами. Оцінено енергію вторинних електронів, генерованих у речовині при опроміненні, ймовірність проходження фотоядерних процесів та можливі механізми радіаційних змін, які відбуваються на поверхні сорбентів. Висловлено припущення про доцільність застосування різних методів розрахунку поверхні та об'єму мікро- і мезопор для оцінювання параметрів поверхні сорбентів.

Актуальність досліджень фосфату титану та силікату цирконію аморфної модифікації зумовлена тим, що ці сорбційні матеріали загалом володіють більшими обмінними ємностями і питомою площею поверхні, ніж їх кристалічні аналоги, і досить широко застосовуються на практиці [6-13]. При цьому, є літературні дані про те, що фосфат титану ефективно

поглинає радіонукліди із опромінених водних розчинів разом із продуктами радіолізу води – молекулами пероксиду водню, не змінюючи своєї сорбційної ефективності відносно уламкових радіонуклідів [6]. І тому стійкість сорбентів на основі фосфату титану та силікату цирконію до дії зовнішнього опромінення γ -квантами має незаперечний науково-практичний інтерес.

У літературі [4] серед можливих хімічних змін зумовлених випромінюванням у твердих тілах аморфної будови вказано такі: втрата структурної води, ОН груп, а також кисню. При втраті структурної води, чи ОН груп під час дослідження термічної стійкості фосфату титану авторами [8-11] було встановлено, що відбувається конденсація фосфатних груп, що призводить до зменшення іонообмінної ємності сорбенту. Втрата води, конденсація поверхневих груп і, як наслідок, утруднена кінетика іонів вглиб порожнин відбуваються із багатьма аморфними та мікрокристалічними твердими тілами при нагріванні [9-14]. Вочевидь, подібні процеси можуть проходити і при опроміненні, оскільки нами ще раніше було встановлено зниження сорбційної здатності фосфату титану після опромінення відносно іонів барію та стронцію та пониження сорбційної здатності силікату цирконію відносно іонів барію [12]. При опроміненні може також відбуватися часткова кристалізація аморфної структури, розрив довгих полімерних ланцюгів і «зшивка» шарів сорбенту утвореними

вільними радикалами. Всі перелічені імовірні процеси можуть блокувати доступ до частки мікро- і мезопор, і як наслідок, спричинити зменшення величини питомої поверхні сорбентів.

За класифікацією IUPAC мезопори мають розміри від 2 до 50 нм, мікропори мають розміри менші, ніж 2 нм, макропори – відповідно більше, ніж 50 нм [15]. Фосфат титану є мезопоруватим сорбційним матеріалом з амфотерними властивостями. Силікат цирконію можна віднести до мікропоруватих сорбентів. Один із загальновідомих і широкоживаних методів розрахунку питомої площі поверхні базується на рівнянні **BET** (Brunauer–Emmet–Teller), що враховує полімолекулярну адсорбцію і дає змогу оцінити загальну площу поверхні твердого тіла, не розділяючи за розмірами порожнин.

Інший метод розрахунку питомої площі поверхні – **DFT** (Density Functional Theory) – базується на теорії, згідно з якою адсорбовані в порах молекули прагнуть згрупуватися у відповідності із поверхневими силами і силами взаємодії з іншими молекулами. Тобто молекули, що адсорбовані всередині маленьких пор, не можуть упакуватися так ефективно, як у великих порах. Для практичного використання цього припущення вважається, що експериментальна ізотерма є сумою індивідуальних «однопорових» ізотерм помноженою на відносний розподіл пор за розміром.

Досить часто для розрахунків використовують метод **VJH** (Barret–Joyner–Halenda), який був розроблений для мезопоруватих сорбентів і застосовується для визначення площі поверхні і об'єму мезопор. У методі використовуються дані експериментально отриманої ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту із застосуванням для інтерпретації отриманих результатів моделі Кельвіна. В основу моделі покладено припущення про переважно циліндричний розмір пор, при цьому радіус пори приймається рівним сумі радіусу Кельвіна і товщини плівки речовини, сорбованої в цій порі, а процес сорбції (заповнення мезопор) уявляється близьким до процесу капілярної конденсації.

Досить поширеним у використанні є «класичний» так званий **t-метод**, який запропонували Lippens і de Voer. Він застосовується для розрахунку площі і об'єму мікропор у пористому тілі. Нерідко даний метод застосовують для оцінки базової непористої поверхні. Основна ідея методу – питома площа поверхні мікропор розглядається як різниця між повною питомою площею поверхні пористого твердого тіла (розрахованою за рівнянням **BET**) та даними про площу поверхні мезопор, яка отримана методом ртутної порометрії.

Ще один метод розрахунку площі поверхні і об'єму мікропор – **DR** базується на рівнянні Дубініна-Радушкевича. Автори цього методу основується на теорії адсорбції Поляні припускають щілиноподібну форму мікропор, але для матеріалів із дуже активною поверхнею або нерівномірним розподілом пор за розмірами рівняння Дубініна-Радушкевича дає неточності. Тим не менш рівняння

DR досить часто використовується для характеристики мікропоруватих сорбентів, що мають щілиноподібну форму мікропор, зокрема різновидів активного вугілля. Його модифікація – рівняння Дубініна-Астахова (**DA**) застосовують для оцінки ефективного радіуса мікропор різноманітних адсорбентів

I. Методика експерименту

Зразки гранульованих сорбентів масою 1 г опромінювали гальмівними γ -квантами на бетатроні протягом певного часу, вказаного в таблицях з максимальною енергією γ -квантів – 24 МеВ. Експозиційна доза на відстані 1 м від гальмівної мішені бетатрона становила в середньому 60 Р/хв. Вміст γ -квантів певної енергії був порахований з використанням рівняння Шиффа. Результати наведено в табл.1.

Значна енергія γ -квантів може зумовлювати протікання фотоядерних реакцій у досліджуваних матеріалах. Як основа матриць сорбентів виступають атоми Ті у фосфаті титану та Zr у силікаті цирконію. Ймовірність фотоядерної реакції на ядрах цих атомів збільшується від порогової енергії до якоїсь максимальною енергії, яка пропорційна їх атомній масі і зв'язана з нею співвідношенням [16]:

$$E_r \approx 78 A_r^{-1/3}, \quad (1)$$

де: A_r – атомна маса елемента.

За цією формулою енергія максимуму ймовірності фотоядерної реакції для цирконію буде дорівнювати 17,4 МеВ, а для титану – 21,8 МеВ. Це означає, що при даних умовах опромінення фотоядерні реакції (фотонуклонні реакції і гігантський дипольний резонанс) з більшою ймовірністю будуть відбуватися у силікаті цирконію, ніж у фосфаті титану. Інше джерело радіаційно-індукованих змін при опроміненні γ -квантами – вторинні електрони, які утворюються за рахунок фотоефекту, ефекту Комптона і утворенню електронно-позитронних пар з енергією від 0 до E_{max} , яка визначається формулами (2) і (3).

Таблиця 1
Характеристика гальмівного випромінювання бетатрона УжНУ

E_e , МеВ	Вміст γ -квантів певної енергії у відносних одиницях Шиффа	Вміст γ -квантів певної енергії, %
5	101305,9	28,3
7	66522,3	18,6
9	47838,5	13,4
11	36413,2	10,2
13	28819,4	8,04
15	23417,4	6,54
17	19272,5	5,38
19	15723,02	4,39
21	12088,7	3,37
23	6891,5	1,92
25	0	0

$$E = \frac{E_g}{1 + \frac{1}{2a}}, \quad (2)$$

де: $a = \frac{E_g}{m_0c^2}$, E_g – енергія γ -кванта,

m_0c^2 – енергія спокою електрона, E – енергія вторинного електрона.

$$E_+ + E_- = E_\gamma - 1,022, \quad (3)$$

де: E_γ – енергія γ -кванта, E_+ – енергія позитрона, E_- – енергія електрона. [16]. Максимальна енергія вторинних електронів становить близько 20 MeV. Але внаслідок малої маси електрона, зміщень атомів у міжвузловий простір і утворення вакансій чи радіаційних дефектів у їх класичному розумінні не відбувається. І тому єдиним механізмом радіаційного впливу γ -квантів і генерованих ними вторинних електронів буде іонізація поверхні фосфату титану і силікату цирконію, а також пов'язані з цим хімічні зміни.

Треба ще відмітити, що струм у бетатроні вимірюється в наноамперах і дає не такі щільні потоки γ -квантів, щоб спостерігався радіаційний відпал або/та радіаційне нагрівання зразків. Термічний відпал також не проводили, оскільки при нагріванні фосфат титану, як і багато інших кристалічних і аморфних неорганічних речовин

втрачає координаційну і конституційну воду [14]. У такому випадку зміни характеристик поверхні були б зумовлені вже не тільки впливом іонізуючого випромінювання.

Характеристики поруватої структури зразків сорбентів до та після опромінення вимірювали в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України за допомогою низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту. Вимірювання проводили на апараті NOVA 2200 (Quantachrome, США) при температурі 77 К. За отриманими експериментальними даними загальну площу поверхні розраховували методами **BET** та **DFT**, аналіз мезопор проводили методом **VJH** за десорбційною гілкою ізотерм; аналіз мікропор здійснювали з використанням **t**-методу (зовнішня поверхня та поверхня мікропор), а також за рівнянням **DR**.

II. Результати та їх обговорення

Типові ізотерми низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту, а також розподіл об'єму пор по еквівалентних радіусах, розрахованих за методами **VJH** та **DFT**, наведені на рис. 1-3.

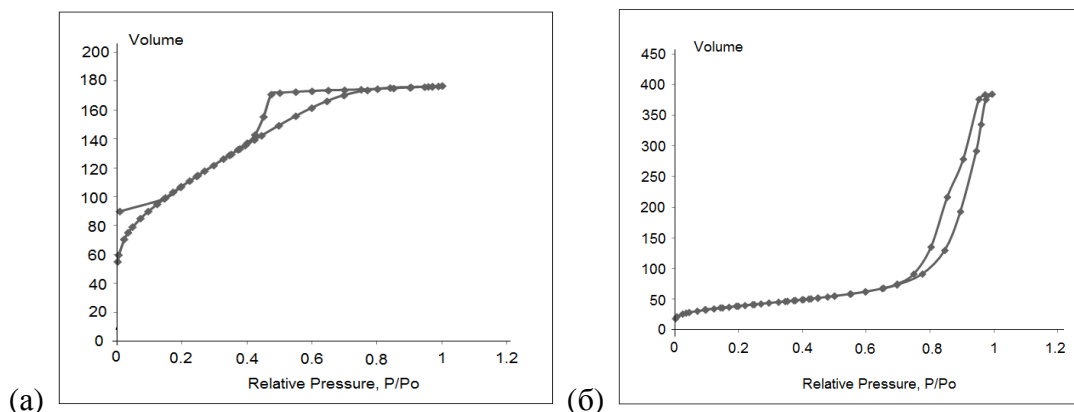


Рис. 1. Ізотерма низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту (а) цирконій силікату, (б) фосфату титану.

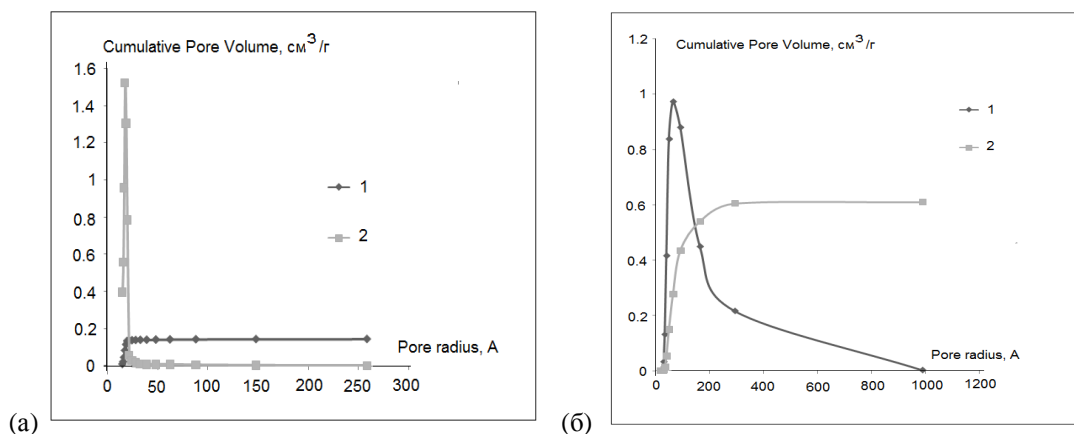


Рис. 2. Розподіл пор за еквівалентними радіусами, порашований методом **VJH** (а) для цирконій силікату, (б) для фосфату титану.

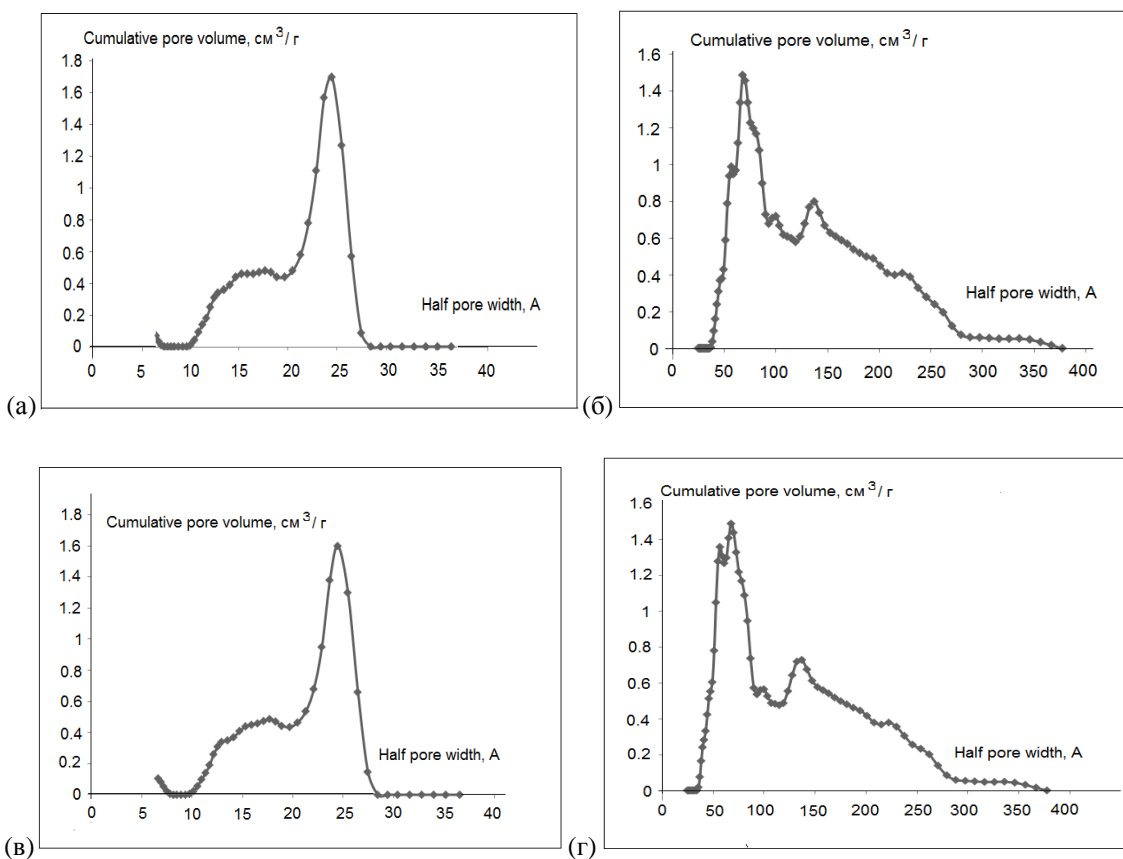


Рис. 3. Розподіл пор за еквівалентними радіусами, порахований методом *DFT* (а) для цирконій силікату опроміненого 10 хв, (в) для цирконій силікату опроміненого 40хв (б) для фосфату титану, опроміненого 10хв, (г) для фосфату титану, опроміненого 40хв.

Дані щодо поруватої структури (поверхня, об'єм та розмір пор) сорбентів до та після їх опромінення наведені в таблицях 2-5.

Аналіз значень площі поверхні та об'єму пор силікату цирконію показують, по-перше, що при опроміненні γ -квантами загальна площа поверхні дещо зростає (площа поверхні мезопор та базова непориста поверхня), при цьому площа поверхні мікропор зменшується. Об'єм пор коливається у межах певних значень близьких до початкових. Площа поверхні мікропор, порахована методом *DR*, представляється суттєво завищеною: значення питомої поверхні є більшими, ніж загальна площа поверхні силікату цирконію. По-друге, значення загального радіусу пор та радіусу мікропор, порахованих за рівнянням *DA*, практично не змінюються при опроміненні. Це, на нашу думку,

означає, що опромінення силікату цирконію не призводить до суттєвої перебудови каркасу адсорбенту, тобто він є стійким до жорсткого іонізуючого опромінення.

Подібні результати отримані для фосфату титану. Дані представлені в таблицях 4, 5.

Представлені в таблицях 4, 5 значення по розрахунку базової непористої поверхні *t*-методом (зовнішня поверхня) включають в себе площу базової поверхні разом із площею найбільших мезопор, оскільки спостерігається певна кореляція між цими даними та чисельними даними за методом *BET*. Математична сума величин площі поверхні мезопор, що порахована методом *BZH*, та площі поверхні мікропор, порахованої за допомогою *t*-методу, майже дорівнює зовнішній поверхні і дуже близька до величини порахованої класичним методом *BET*.

Таблиця 2

Вплив опромінення на питому площу поверхні цирконій силікатного сорбенту

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.				
	неопромінений	10	40	50	80
<i>BET</i> , м ² /г	333	377	372	366	378
<i>BZH</i> , м ² /г	64	105	102	111	102
<i>t</i> -метод, м ² /г					
- зовнішня поверхня	193	267	256	267	258
- поверхня мікропор	141	110	115	90	-
<i>DFT</i> , м ² /г	350	373	367	358	365
<i>DR</i> , м ² /г	373	419	448	407	-

Таблиця 3

Вплив опромінення на об'єм пор та радіус пор цирконій силікатного сорбенту

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.			
	Неопромінений	10	40	50
BET , см ³ /г	0.273	0.268	0.273	0.267
<i>t</i> -метод (мікропори), см ³ /г	0.059	0.063	0.051	0.061
VJH , см ³ /г	0.118	0.113	0.124	0.115
DFT , см ³ /г	0.261	0.255	0.260	0.256
DR , см ³ /г	0.150	0.160	0.145	0.164
Середній радіус пор, А	14.5	14.4	14.9	14.2
Ефективний радіус мікропор (за рівнянням DA), А	8.0	8.4	8.0	8.6

Таблиця 4

Вплив опромінення на питому площу поверхні фосфату титану.

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.		
	10	40	80
BET , м ² /г	137	149	152
VJH , м ² /г	118	131	132
<i>t</i> -метод, м ² /г			
зовнішня поверхня	124	135	144
поверхня мікропор	13	14	8,1
DFT , м ² /г	134	146	155
DR , м ² /г	154	171	175

Таблиця 5

Вплив опромінення на об'єм та радіус пор фосфату титану

Метод розрахунку	Тривалість опромінення, хв.		
	10	40	80
BET , см ³ /г	0,596	0,603	0,623
VJH , см ³ /г	0,584	0,590	0,609
<i>t</i> -метод (мікропори), см ³ /г	0,006	0,006	0,004
DFT , см ³ /г	0,584	0,593	0,611
DR , см ³ /г	0,055	0,061	0,062
Середній радіус пор, А	10,08	10,2	10,1
Ефективний радіус мікропор (за рівнянням DA), А	8,2	8,2	8,1

Оскільки остання, в свою чергу, корелює із цією ж величиною, отриманою із застосуванням методу **DFT**, ми вважаємо, що ці результати є більш об'єктивними, ніж результати, отримані із застосуванням рівняння **DR**. На нашу думку, застосування рівняння **DR** для розрахунку питомого об'єму та питомої площі поверхні мікропор фосфату титану дає на порядок завищені результати, що пов'язано із дуже неоднорідною поверхнею досліджуваних матеріалів.

Результати табл. 4, 5 показують, що при збільшенні тривалості опромінення зростає загальна площа поверхні фосфату титану, площа поверхні мезопор та базова непориста поверхня. Площа поверхні мікропор спочатку теж зростає, але при більших дозах опромінення прогресуючи зменшується. Дані про об'єми пор подібні до силікату цирконію: загальний об'єм мікропор зменшується на фоні зростання загального об'єму мезопор. На нашу думку, це зумовлено тим, що частина мікропор переходить у мезопори.

Ці зміни у поруватій структурі можуть вносити свій вклад у здатність сорбентів поглинати певні іони із водних розчинів. Але, на нашу думку, значну роль відіграє також зміна хімічних властивостей поверхні сорбентів, оскільки пояснити підвищення сорбції іонів стронцію опроміненним силікатом цирконію просто зміною величини площі поверхні сорбенту не є переконливим, оскільки при «коливанні» значень площі поверхні і об'єму пор силікату цирконію спостерігається стабільне збільшення адсорбції іонів стронцію [17].

Розмір пор не є інформативним при оцінці радіаційного впливу на фосфат титану, оскільки середньостатистичний радіус практично не зазнає змін при можливих змінах у структурі сорбенту. Вочевидь, для фіксації змін у структурі та поверхневій будові матеріалу слід залучити більш чутливі методи дослідження, такі як рентгеноструктурний аналіз та рентген-фотоелектронну спектроскопію.

Автори висловлюють щире глибоке вдячність Академікові НАН України, директору Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйко, Миколі Тимофійовичу Картелю за наукову підтримку при написанні статті та ст.н.с. Куцу Володимирі Сергійовичу за цінні поради.

Васильєва Г.В. - кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної фізики відділення фізики ядра, елементарних частинок;
Яковлев В.І. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Килівник Ю.М. - науковий співробітник;
Циба М.М. - науковий співробітник.

- [1] V.V. Uglov, Radiacionnye jeffekty v tverdyh telah (BGU, Minsk, 2011).
- [2] A.P. Dolgolenko, Jaderna fizika i energetika 15(2), 148 (2014).
- [3] A.P. Dolgolenko, Jaderna fizika i energetika 14 (2), 163 (2013).
- [4] I.M. Nekljudov, B.V. Borc, E.P. Bereznyak, L.A. Sajenko, Jaderna fizika i energetika 13(3), 276 (2012).
- [5] A.B. Demchishin, P.O. Selishhev, Jaderna fizika i energetika 12 (1), 78 (2011).
- [6] G.V. Vasil'eva, Fiziko-himichni procesi viluchennja produktiv inicijovanogo podilu 235U iz vodnih rozchiniv neorganichnimi sorbentami (avtoreferat dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. him. nauk: spec. 01 04 18 «fizika i himija poverhni» Ivano-Frankivs'k, 2010).
- [7] V.N. Beljakov, V.V. Strelko, UHZh 50(1), 43 (1984).
- [8] Ju.D. Dolmatov i dr. Radiohimija 14(4), 526 (1972).
- [9] A.I. Bortun, T.A. Budovickaja, UHZh 57(3), 42 (1991).
- [10] A.I. Bortun, A.I. Randarevich, G.A. Malinovskij, ZhNH 34(12), 3108 (1989).
- [11] A.B. Jaroslavcev, Uspehi himii, 66(7), 641 (1997).
- [12] V.A. Pilipchenko, G.V. Vasil'eva, V.I. Jakovlev ta in., FHTT 15(4), 330 (2014).
- [13] G.O. Zajceva, Ioniti na osnovi fosfativ titanu, sintezovani z titanilsul'fatu zol'-gel' metodom (avtoreferat dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. him. nauk: spec. 02 00 04 «fizichna himija», Kіiv, 2008).
- [14] I.F. Mironjuk, V.I.Mandzjuk, T.V. Gergel', FHTT 6(1), 34 (2005).
- [15] A. Adamson, Fizicheskaja himija poverhnostej (Mir, Moskva, 1979).
- [16] A.I. Abramov, Osnovi jadernoj fiziki (Energoatomizdat, Moskva:, 1983).
- [17] H. Vasylyeva, XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructure (Vyshcha shkola, Iv-Frankivs'k, 2015), p.152.

H. Vasylyeva¹, V. Yakovlev², Yu. Kylivnyk², M. Tsyba²

Radiant Changes of Porous Structure of Ion-Exchange Sorbents Based on Titanium Phosphate and Zirconium Silicate

¹Uzhgorod National University, Kapitul'na st. 9A, Uzhgorod, Ukraine h.v.vasylyeva@hotmail.com

²Institute of Sorption and Endoecology problems NAS of Ukraine, Gen. Naumova st. 13, Kyiv, Ukraine, ispe@ispe.kiev.ua

The effect of bremsstrahlung gamma rays on the surface parameters of microporous amorphous zirconium silicate and on its ability for sorption is studied. The samples were irradiated using a betatron (electron accelerator) with the maximal energy of the γ -quanta of 10 MeV and 24 MeV. The surface characteristics of the sorbents were studied by low-temperature adsorption/desorption of nitrogen. The experimental data were processed by BET, DR, and BJH methods. The results show that under exposure to Bremsstrahlung gamma rays the micropores of the sorbent under investigation are partly transformed in mesopores.

Keywords: sufase, Titanium phosphate, Zirconium silicate, microporous, mesoporous, isotherm of adsorption.