УДК 542.057+54-414:546.82:546.284

О.В. Олексієнко, С.І. Мелешевич, В.В. Стрелко, О.І. В'юнов, О.К. Матковський, В.Г. Мільграндт, М.М. Циба, В.А. Каніболоцький

ВПЛИВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО ОБРОБЛЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ ТИТАНОСИЛІКАТІВ

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ

Досліджено вплив температури та тривалості гідротермального синтезу на порувату структуру титаносилікатів, одержаних з використанням неорганічних прекурсорів. Показано можливість регулювання поруватої структури матеріалів на стадії гідротермального синтезу. Зроблено оцінювання сорбційної здатності отриманих титаносилікатів щодо іонів цезію.

Вступ

Відомі кристалічні титаносилікати (ТС) з канальною структурою зарекомендували себе як сорбційні матеріали з вираженою селективністю за відношенням до катіонних форм радіонуклідів лужних та лужноземельних металів, зокрема ^{137}Cs та ^{90}Sr в широкому інтервалі pH (0−12). Завдяки своїм унікальним властивостям в останні роки титаносилікати користуються підвищеною увагою як перспективні сорбенти для дезактивації рідких радіоактивних відходів [1]. Особливостям синтезу та вивченню кристалохімії ТС присвячено значну кількість робіт [2−4]. Існуючі способи синтезу ТС відрізняються за природою вихідних речовин [5], якими можуть бути алкоксипохідні (1) та неорганічні солі (2). В зв'язку з цим, схематично способи одержання титаносилікатів можуть бути представлені в такому вигляді:

$$Ti(OR)_4 + Si(OR)_4 + MOH + H_2O \xrightarrow{\text{ГТО}} \rightarrow M_xTi_ySi_zO_m \cdot nH_2O; \quad (1)$$

$$TiCl_4 + Na_2SiO_3 + MOH + H_2O \xrightarrow[\text{ліганд}]{\text{ГТО}} \rightarrow M_xTi_ySi_zO_m \cdot nH_2O, \quad (2)$$

де R − органічний замісник; M − лужний метал.

Отримані в результаті реакцій розчини, аморфні осади або гелі, як правило, піддають гідротермальній обробці (ГТО). Змінюючи співвідношення вихідних реагентів та умови гідротермального синтезу (ГТС), а саме: pH робочих розчинів, температуру та тривалість оброблення, можна отримати аморфні або кристалічні матеріали з шаруватою чи канальною структурами [5,6].

Однак, описані в літературі [7,8] способи синтезу мають низку недоліків: жорсткі режими оброблення (температура ГТО 200^0C і вище, тривалість від 7 до 30 діб); використання розбавлених вихідних реагентів, що спричиняє низький вихід цільового продукту, а також застосування досить дефіцитних та незручних в роботі металорганічних сполук (алкоксидів титану та кремнію).

Зважаючи на викладене, нами було розроблено новий підхід до синтезу титаносилікатів, що дозволяє в більш м'яких умовах та з більшим виходом цільового продукту (за рахунок використання концентрованих неорганічних прекурсорів) одержувати порошкоподібні поруваті титаносилікати з різним ступенем кристалічності [9]. При цьому, вихідним положенням було те, що з нашої точки зору, селективність за відношенням до радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr титаносилікати певною мірою можуть проявляти навіть у випадку частково кристалічних зразків. Нещодавно ця ідея отримала свій розвиток у роботі [10]. В літературі відсутні дані щодо впливу умов гідротермального синтезу на порувату структуру та сорбційні властивості порошкоподібних ТС. В зв'язку з цим, метою даної роботи було виконання синтезу титаносилікатів при різних режимах гідротермальної оброблення, дослідження кристалічної та поруватої структури синтезованих зразків і встановлення взаємозв'язку між порометричними характеристиками матеріалів і селективністю їх сорбційної дії за відношенням до іонів цезію та стронцію

Експериментальна частина. Синтез зразків ТС виконували згідно з [9]. Синтезовані титаносилікати досліджено методом рентгенофазового

© О.В. Олексієнко, С.І. Мелешевич, В.В. Стрелко, О.І. В'юнов, О.К. Матковський, В.Г. Мільграндт, 2013

аналізу. Рентгенограми зразків титаносилікату проводили на дифрактометрі ДРОН−4−07 (CuK_a − випромінювання), підключеного через інтерфейс до комп'ютера. Зйомку рентгенограм здійснювали в інтервалі $2\theta=5-80^0$ з кроком $\Delta 2\theta=0{,}02^0$ та експозицією 10 с. Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2θ) та $A1_2O_3$ (стандарт інтенсивності). Середній розмір кристалітів (d) оцінено з розширення рефлексів на дифрактограмах за формулою Дебая-Шерера

$$d=\frac{k\lambda}{\beta\cos B}, \qquad (3)$$

де $\beta=\sqrt{B^2-b^2}$; λ − довжина хвилі використаного випромінювання $\lambda(CuK_\alpha)=1{,}54051$ Å; B − ширина піку на половині висоти досліджуваного зразка, радіан; b − ширина піка на половині висоти еталонного зразка, радіан; θ − дифракційний кут, радіан; k=0,9.

Порувата структура титаносилікатів досліджувалась з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на високошвидкісному газовому аналізаторі «Квантохром» NOVA 2200». Питому поверхню ($S_{пит}$) одержаних зразків ТС було розраховано за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Криві розподілу пор за ефективними радіусами для вибраних титаносилікатів побудовані з десорбційної гілки ізотерми адсорбції-десорбції азоту з використанням методу Баррета-Джойнера-Халенди (BJH) та теорії функціоналу густини (DFT). Об'єм мікропор оцінено з використанням теорії Дубініна-Радушкевича ($V_{ДР\ micro}$) та DFT. Гранично-сорбційний об'єм пор (V_s) було визначено при відносному тиску пари азоту близькому до 1. Ізотерми адсорбції пари води вимірювались на вакуумній ваговій адсорбційній установці з кварцовими пружинами Мак-Бена-Барка (чутливість спіралей складала 1,4–2,1 мг/мм). Зразки відкачувались при температурі 150^0C до постійної ваги. Залишковий тиск складав 10^{-4} Па. Видалення розчиненого повітря з адсорбтиву (води) виконувалось кількаразовими циклами заморожування-розморожування з відкачкою.

Іонообмінні властивості одержаних ТС досліджували методом pH-метричного титрування згідно з методикою [11] на H-формі титаносилікату. З одержаних даних визначалися умови одержання M-форм (де M − Li, Na, K, Rb, Cs) з однаковим вмістом M^+ рівному 2,0±0,05 мг-екв/г.

Сольові форми титаносилікатів було отримано іонообмінним способом з 0,1 N розчинів MCl з додаванням відповідних 0,2 N MOH до досягнення вмісту обмінного катіона 2,0 мг-екв/г. Співвідношення T:P=1:100. Час контакту до встановлення рівноваги становив 4 год при постійному перемішуванні.

Вимірювання pH водних розчинів виконували на pH-метрі марки "I-160M".

Сорбційні властивості одержаних зразків титаносилікатів досліджено в статичних умовах. Вимірювання концентрації вихідного та рівноважного розчинів досліджуваних іонів здійснювали за допомогою атомно-абсорбційного аналізатора «Shimadzu «AA 6300». Коефіцієнт розподілу (K_d) було розраховано за формулою

$$K_d=\frac{(C_0-C_p)}{C_p}\cdot\frac{V}{m}, \qquad (4)$$

де C_o і C_p − концентрація вихідного та рівноважного розчинів, відповідно, мг/см^3; V − об'єм розчину, з якого проводилась адсорбція, см^3; m − наважка адсорбенту, г.

Адсорбцію здійснювали із водних розчинів CsCl на фоні 0,1 N розчину $NaNO_3$; співвідношення твердої та рідкої фаз (T:P=1:200), вихідна концентрація $C_0(Cs^+)=137{,}3$ мг/л, $pH_{вих.}=6{,}15$.

Обговорення результатів. Відомо, що гідротермальний синтез, як метод «м'якої» хімії, дозволяє ефективно змінювати текстурні характеристики вже існуючих матеріалів та одержувати нові сполуки.

Змінюючи температуру ($120-200^0$C) та час (2−48 год) гідротермального оброблення ми синтезували низку титаносилікатних іонітів. Нами встановлено, що гідротермально оброблені зразки при 120^0C в інтервалі часу 2−48 год є рентгеноаморфними. Після 6 год гідротермального синтезу при 150^0C зразки мають рефлекси кристалічної структури натрієвого титаносилікату з розрахованою формулою $Na_2Ti_2O_3(SiO_4)\cdot 2H_2O$ [12] (рис. 2). Подальше підвищення температури в інтервалі $150-200^0$C та тривалості ГТС протягом 2−48 год призводить до зростання ступеня кристалічності одержаних зразків без зміни фази (рис. 1, 2). Розміри кристалітів за вказаних умов зростають від 35 Å до 93 Å (таблиця). Як видно з рисунків та даних таблиці, температурний параметр ГТО має більший вплив на ступінь кристалічності зразків титаносилікатів, ніж тривалість ГТО.

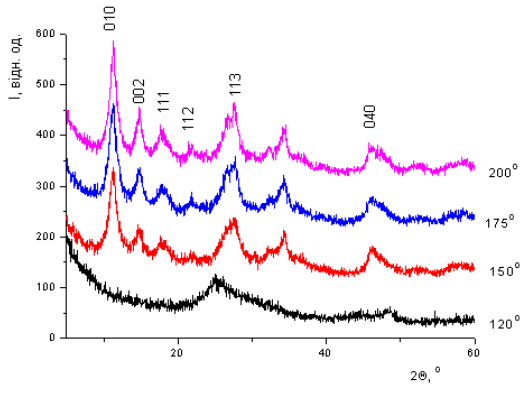

Рис. 1. Дифрактограми зразків титаносилікатів, одержаних в інтервалі температур $120-200^0$C протягом 24 год

Порувату структуру титаносилікатів досліджували з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та адсорбції пари води.

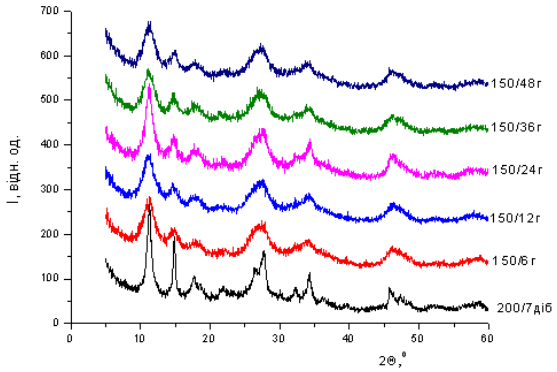

Рис. 2. Дифрактограми зразків титаносилікатів, одержаних протягом: 6 год–7 діб, при температурах 150–200°С

Примітка: * – синтез зразку ТС 200°С/7 діб відтворено за методикою роботи [12] і обрано для розрахунків в якості еталону.

Детальне дослідження впливу температури гідротермального оброблення на параметри поруватої структури при незмінній тривалості гідротермального оброблення (24 год) з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показало, що при підвищенні температури ГТО відбувається збільшення загального сорбційного об'єму пор (V_s) титаносилікатів від 0,24 до 0,33 см^3/г та зменшення величини питомої поверхні ($S_{БЕТ}$) більш ніж у двічі (від 439 до 207 м^2/г) за рахунок зростання середнього радіуса пор (від 10,9 до 32,1 Å) (таблиця). На рис. 3 цей вплив відображається зміною форми ізотерми та петлі гістерезису.

Так, під час ГТО при 120°С протягом 24 год формуються мікропоруваті зразки титаносилікату з незначною кількість мезопор, для яких характерна ізотерма I типу з крутим підйомом в області низьких відносних тисків із формою петлі типу H4 згідно з класифікацією ІЮПАК. Як відомо, в області низьких відносних тисків відбувається об'ємне заповнення мікро- та ультрапор, тобто величина сорбції пари азоту початкової ділянки ізотерми наочно ілюструє, що зразок № 1 (таблиця) має вдвічі більший об'єм мікро- та ультрапор у порівнянні з іншими зразками. Вплив подальшого підвищення температури ГТО мало помітний в даній області ізотерм. В інтервалі температур ГТО 150°С–200°С формуються зразки титаносилікату з ізотермою IV типу та формою петлі гістерезису типу H2, що зі зростанням температури наближається до типу H1. Це свідчить про розвинену мезопорувату структуру одержаних у вказаних умовах титаносилікатів. Така форма петлі гістерезису притаманна матеріалам з пляшкоподібною формою пор. Причому зі зростанням температури ГТО різниця між діаметрами «горла» та «порожнини» пори зменшується, тому ширина петлі звужується. Величина сорбції пари азоту в області низьких відносних тисків зменшується майже вдвічі при підвищенні температури ГТО на 30°С (від 120 до 150°С), вплив подальшого підвищення температури ГТО мало помітний. Наближення петлі до P/P_0=1 свідчить, що капілярна конденсація відбувається в порах більшого розміру (рис. 3).

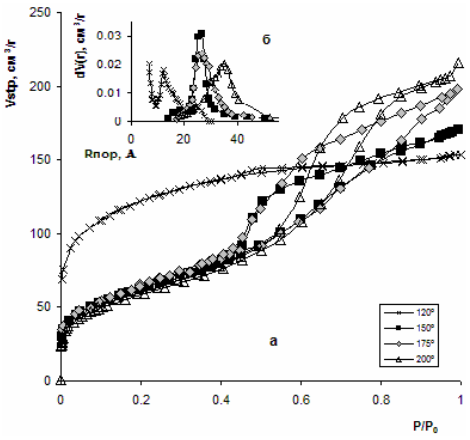

Рис. 3. а – Ізотерми адсорбції – десорбції азоту на зразках титаносилікатів, одержаних в інтервалі температур 120–200°С протягом 24 год; б – розподіл об'єму пор за радіусами вказаних зразків ТС, розрахований методом DFT

Вплив температури та тривалості гідротермального оброблення (ГТО) на структурно-сорбційні властивості титаносилікатів

№ п/п	Умови ГТО		$S_{БЕТ}$, м^2/г	V_s, см^3/г	$V_{ДР\ мікро}$, см^3/г	$R_{пор}$, А	$d_{кристаліту}$,Å	K_d Cs, см^3/г
1	120°С	24 год	439	0,24	0,18	10,9	–	$5\cdot10^3$
2	150°С	6 год	254	0,26	0,10	20,2	35	$6\cdot10^4$
3	150°С	24 год	221	0,26	0,09	23,9	67	$1,2\cdot10^5$
4	150°С	48 год	339	0,38	0,14	22,6	45	$1,1\cdot10^5$
5	175°С	24 год	237	0,31	0,09	25,8	52	$1,1\cdot10^5$
6	200°С	24 год	207	0,33	0,07	32,1	93	$1,0\cdot10^5$
7	*200°С	168 год	140	0,74	0,05	67,3	89	$1,0\cdot10^5$

Примітка: * – синтез зразку ТС 200°С/7 діб відтворено за методикою роботи [12] і обрано для розрахунків в якості еталону.

Знайдено, що при температурі гідротермального синтезу 150^{0}С формуються зразки з найбільш вузьким розподілом пор за їх ефективними радіусами (рис. 3). Тривалість ГТО має менший вплив на текстурні характеристики ТС, про що свідчать дані таблиці та рис. 4. Як видно з рис. 4, форма ізотерми і петлі залишаються незмінними - ізотерма IV типу та форма петлі гістерезису типу H2. Титаносилікати з найбільш однорідною поруватістю формуються при тривалості гідротермального синтезу 24 год (зразок № 3, таблиця).

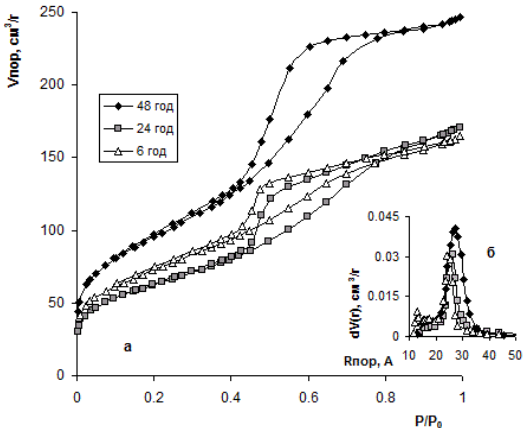

Рис. 4. а – Ізотерми адсорбції – десорбції азоту зразків титаносилікатів, одержаних при температурі 150^{0}С протягом 6 – 48 год; б – розподіл об'єму пор за радіусами вказаних зразків ТС, розрахований методом DFT

Аналізуючи характер наданих на рис. 3 і 4 ізотерм низькотемпературної адсорбції та десорбції N_2, а також криві розподілу пор за радіусами, можна зробити висновок, що спільним для слабкокристалічних титаносилікатів, синтезованих в різних умовах, являється біпорувата структура. А саме, для цих матеріалів характерні достатньо розвинені мезопори (d~40–50 Å) та ультрапори, діаметр яких, скоріш за все, знаходиться в діапазоні 5–8 Å.

Раніше в роботі [13] було розвинено уявлення про те, що селективність сорбції важких лужних катіонів (K^+, Rb^+ і Cs^+), а також іонів NH_4^+ ультрапоруватими неорганічними іонітами типу фосфату цирконію пов'язана з їх фіксацією в співрозмірних із цими катіонами пустотах (ультрапорах), де розвиваються взаємодії з оточуючими атомами кисню, подібні до процесів, що відбуваються при формуванні стійких комплексів вказаними катіонами з краун-ефірами [14].

Для зондування ультрапор молекулярних (іонних) розмірів було синтезовано сольові Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-форми титаносилікатів з однаковою кількістю заміщених іонів. При цьому ми виходили із того, що у випадку наявності таких пор сорбційні характеристики зразків будуть залежати від розміру іонів. Для підтвердження цієї гіпотези, на основі H - форми зразка № 3, таблиці, синтезували сольові Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-форми титаносилікатів з однаковою кількість (2 мг-екв/г) заміщеного іона. Керуючись даними pH-метричного титрування (рис. 5), було знайдено, що для отримання Li-форми з розрахованою кількість обмінного іона необхідне pH=6,7, для Na-форми pH=5,8, для K-форми pH=5,4, для Rb-форми pH=5,6, для Cs-форми pH=5,8. Надані на рис. 5 криві pH-метричного титрування ТС розчинами HCl і MOH на фоні MCl (де M – Li, Na, K, Rb, Cs) наочно підтверджують ці уявлення: ємність за K^+, Rb^+ і Cs^+ на початкових ділянках кривих (3–5) при pH=1,5–2,5 значно перевищують ємність за катіонам Li^+, Na^+ (кри-ві 1 і 2).

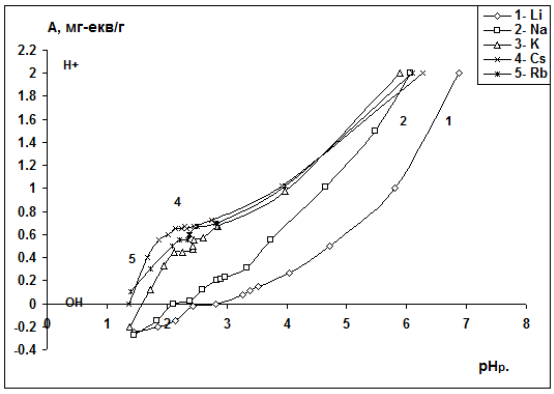

Рис. 5. Криві pH-метричного титрування ТС(H-форма) 0,1N HCl та MOH на тлі 0,1N MCl, де M – Li, Na, K, Rb, Cs

Молекулярними зондами для дослідження ультрапор ТС було обрано молекули азоту та воду (з молекулярними радіусами r_{N_2} =1,6 Е та r_{H_2O} =1,38 Е, відповідно). Як відомо, вода здатна проникати в пори, які замалі для азоту. Адсорбцію азоту та пари води (рис. 6, 7) було виміряно в області малих відносних тисків, тобто в тій області, де відбувається об'ємне заповнення ультрапор. У випадку сорбції пари води (рис. 6) розмір катіона не впливає на форму ізотерми, однак впливає на величину сорбції. Літій, як найменший в ряді лужних металів (r_{Li^+} =0,78 Å), залишає найбільший доступ до пори і при відносному тиску пари води (P/P_0=0,4) величина сорбції становить 0,2 см^3/г. Зі зростанням радіуса катіона величина сорбції пари води лінійно зменшується і для цезієвої форми (r_{Cs^+} =1,65 Å) при P/P_0=0,4 становить вже 0,13 см^3/г. На рис. 7 надані лінійні залежності величин низькотемпературної адсорбції азоту та пари води від радіуса обмінного катіона при відносному тиску (P/P_0=0,53). Менший розмір молекули води робить її чутливішим зондом, що проявляється більшим нахилом прямої щодо осі абсцис. Отримані дані свідчать на користь гіпотези про сорбцію катіонів в ультрапорах титаносилікатів.

Сорбційну здатність одержаних зразків ТС було оцінено за відношенням до іонів цезію з водно-сольових розчинів. Коефіцієнти розподілу (K_d) зразків, що надані в таблиці свідчать про те, що зразки 3–6 не поступаються відомим кристалічним аналогам, хоча і одержані в значно м'яких режимах ГТО. Тобто, при вибраних умовах формується розвинена мезопорувата структура, що забезпечує доступність ультрапор ТС, в яких сорбується цезій.

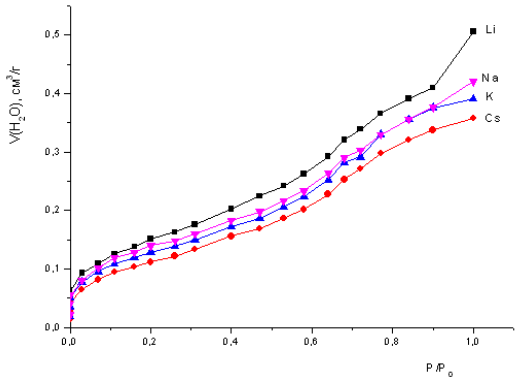

Рис. 6. Ізотерми адсорбції пари води сольовими формами ТС

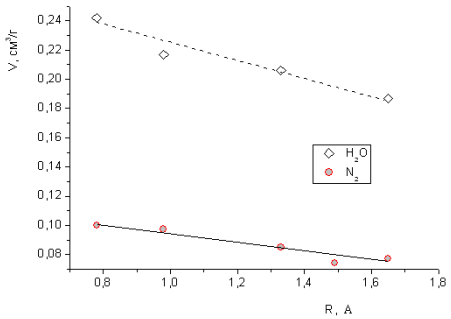

Рис. 7. Залежність сорбційного об'єму пор пари води та азоту від радіуса заміщеного іона на сольових Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-формах ТС (при P/P_0=0,53)

Отримані результати досліджень дозволяють здійснити цілеспрямований вибір найбільш ефективних та економічно доцільних умов синтезу сорбційних титаносилікатних матеріалів.

Висновок

Показано, що шляхом зміни умов гідротермального синтезу можна в широких межах регулювати параметри поруватої структури частково-кристалічних титаносилікатів: питому поверхню, об'єм мікро- та мезопор, їх розмір та однорідність розподілу пор за розмірами.

Підтверджено, що сорбція катіонів лужних металів відбувається в ультрапорах титаносилікатів.

Знайдено, що одержані титаносилікати за сорбційною здатністю щодо цезію не поступаються відомим кристалічним аналогам.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Clearfield A.* Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates / Solid State Sciences – 2001. – № 3. – P.103-112.

2. *Пат. № 5 882 624 США.* МКИ С 01 В 33/20. ETS-14 crystalline titanium silicate molecular sieves, manufacture and use thereof / S.M. Kuznicki, J.S. Curran, Xiaolin Yang; Englahard Corporation. – № 790944; Заявл. 06.29.1997; Опубл.03.16.1999; НКИ 423/700. – 11 с.

3. *Optimizing* Cs-exchangein titanosilicates with the mineral pharmacosiderite topolodgy: framework substitution of Nb and Ge / A. Tripati, D.G. Medvedev, J. Delgado, A. Clearfield: Solid State Chem. – 2004. – № 177. – P.2903-2915.

4. *Optimizing* synthesis of $Na_2Ti_2SiO_7{\cdot}2H_2O$ (Na-CST) determined from in-situ synchrotron x-ray powder diffraction / A.J. Celestian, D.G. Medvedev, A. Tripati, J.B. Parise, A. Clearfield: Nucl. Instrum. Methods Phys. – 2005. – № 238. – P.61-69.

5. *Rocha J., Anderson M. W.* Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral – tetrahedral framework oxides: Eur. J. Inorg. Chem. – 2000. – P.801-818.

6. *Clearfield A., Bortun A.I., Bortun L.N.* Ion Exchange Development and Applications // Proc. Ed. I.A. Grieg. – Cambridge (UK) Sci, 1996. – P.313-320.

7. *Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A.* Evaluation of synthetic inorganic ion exchangers for Cesium and Strontium removal from contaminated groundwater and wastewater // Solv.Extr.Ion.Exch. – 1997. –Vol.5. – № 15. – P.909-929.

8. *Clearfield A.* Inorganic ion exchangers, past, present and future: Solv.Extr.Ion. Exch. – 2000. –Vol.18. – № 4. – P.655-678.

9 *Пат. № 76786 Україна.* Спосіб одержання титаносилікатного іонообмінниках // В.А. Каніболоцький, С.І. Мелешевич, В.В. Стрелко, В.Г. Каленчук, Шенк Н.І. – № 20040503453; Заявл. 07.05.2004; Опубл. 15.09.2006. Бюл. № 9. – 11 с.

10. *Rates* of Exchange of Cs^+ and Sr^{2+} for Poorly Crystalline Sodium Titanium Silicate (CST) in Nuclear Waste Systems / A. Clearfield, D.G. Medvedev, S. Kerlegon, T. Bosser, J.D. Burns, M. Jackson: Solv.Extr.Ion. Exch. – 2012. – Vol.30. – № 3. – P.229-243.

11. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: учеб. пособие для институтов. – М.: Высш. шк. – 1973. – 158 с.

12. *Structural* studies on the ion-exchanged phases of a porous titanosilicate, $Na_2Ti_2O_3SiO_4{\cdot}2H_2O$ / D.M. Poojary, A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield: Inorg. Chem. – 1996. – № 35. – P.6131-6139.

13. *Стрелко В.В., Карасева Т.А.* О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония / Адсорбция и адсорбенты. – 1997. – № 5. – С.71-77.

14. *Кинетические* особенности сорбции металлов из водных растворов иммоболозорованными краун-эфирами / Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // Журн. физ. хим. – 2004. –Т.78. – № 4. –С.696-700.

Надійшла до редакції 23.11.2012