

УДК 544.72

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

В.В. Сидорчук<sup>1</sup>, С.В. Халамейда<sup>1\*</sup>, J. Skubiszewska-Zięba<sup>2</sup>, R. Leboda<sup>2</sup>,  
А.К. Матковский<sup>3</sup>, Г.Р. Юрченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup> *The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

<sup>3</sup> *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Исследовано влияние гидротермальной, микроволновой и механохимической обработки ксерогелей и гелей на пористую структуру аморфного фосфата циркония. Удельная поверхность и пористость модифицированных образцов определены с помощью адсорбции–десорбции азота и адсорбции паров воды, метанола и бензола. Установлено, что гидротермальная и особенно микроволновая обработка влажных гелей позволяет получать мезо-макропористые образцы фосфата циркония, обладающие высокими значениями удельной поверхности, общего объема и размера пор. Механохимическая обработка гелей сопровождается формированием однородно-мезопористой структуры. Рассчитана поверхностная фрактальная размерность образцов фосфата циркония, модифицированных разными способами.*

### ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты циркония (ФЦ), прежде всего аморфные и кристаллические гидрофосфаты состава  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ , относятся к наиболее изученным и перспективным неорганическим материалам, используемым в качестве ионитов, твердых электролитов, кислотных катализаторов, носителей активной фазы [1–6]. Однако исследования, направленные на совершенствование их физико-химических и технологических характеристик, продолжают. В частности, в последнее время аморфный фосфат циркония сферической грануляции получают по золь-гель технологии [7, 8]. В то же время для некоторых целей альтернативным (и более простым) способом приготовления фосфата циркония может быть его осаждение в виде гелеобразного осадка (коагеля) и последующего гранулирования, например, посредством экструзии. Такой подход позволяет применять различные виды обработки на стадии влажного геля (до его гранулирования), в том числе те, которые для сформованных гранул неприменимы. Благодаря этому значительно расширяются возможности регулирования

параметров пористой структуры ФЦ, поскольку пределы изменения некоторых характеристик пористости (например, объема пор) при модифицировании ксерогелей ФЦ достаточно ограничены [9, 10] по сравнению с обработкой влажных гелей [8, 11]. В то же время параметры пористой структуры важны при использовании ФЦ в процессах сорбции и катализа. Особенностью аморфного ФЦ является достаточно высокое содержание в нем мелких пор (микропор и наименьших мезопор) [7], что, с одной стороны, увеличивает его поверхность, а значит и адсорбционную способность, но, с другой стороны, создает внутридиффузионные затруднения при использовании ФЦ. Как результат – обменная емкость аморфных фосфатов достигает только половины теоретического значения, рассчитанного для соответствующих кристаллических форм [8, 12]. Поэтому актуальной задачей является разработка методов синтеза ФЦ, имеющего повышенные значения как удельной поверхности, так и объема пор, то есть содержащего преимущественно мезопоры.

К эффективным методам варьирования свойств аморфного ФЦ, в частности параметров

\* контактный автор [svkhal@ukr.net](mailto:svkhal@ukr.net)  
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

его пористой структуры, относится гидротермальная обработка (ГТО), реализуемая конвективным (обычным) подводом тепла. Она используется, как правило, на стадии сухого ксерогеля [9, 10] и реже – на стадии влажного геля [11]. В первом случае удается регулировать величину удельной поверхности и размер пор, а во втором – дополнительно изменять объем пор, позволяя получать более крупнопористый ФЦ. Разными авторами с использованием ГТО приготовлены образцы аморфного ФЦ, обладающие удельной поверхностью до  $225 \text{ м}^2/\text{г}$  и суммарным объемом пор до  $0.60 \text{ см}^3/\text{г}$ . Только для смешанных ФЦ с трехвалентными металлами достигнуты значения удельной поверхности около  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  [8].

Известны также методы модифицирования различных свойств твердых тел, использующие неконвективные варианты подвода энергии. К ним, в частности, относятся микроволновая (МВО) и механохимическая (МХО) обработки. В первом случае энергия микроволнового излучения при взаимодействии со средой за счет диэлектрических потерь превращается в тепловую энергию [13], во втором – механическая энергия мелющих тел способствует как нагреванию твердого тела, так и структурным превращениям в нем [14]. Однако для изменения характеристик пористости аморфного ФЦ эти методы ранее не применялись.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование модифицирования пористой структуры аморфного фосфата циркония при обработке его гелей и ксерогелей гидротермальным, микроволновым и механохимическим способами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ в работе использованы восьмиводный оксихлорид циркония и 85 % ортофосфорная кислота (оба реактива квалификации “ч.д.а.”). Гелеобразный осадок ФЦ осаждался обычным способом, а именно постепенным добавлением (со скоростью 1 мл/мин) 1 М водного раствора ортофосфорной кислоты к 0.2 М водному раствору оксихлорида циркония при интенсивном механическом перемешивании. Значение рН в конце осаждения составляло 0.7. Осадок созревал в маточном растворе 12 ч, отмывался

дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$  в промывной воде, уплотнялся на фильтре в воронке Бюхнера до влажности около 88 %, формовался экструзией и сушился при комнатной температуре. Часть геля подвергалась ГТО, МВО и МХО перед формованием и сушкой.

ГТО проводилась в виде геля и ксерогеля в лабораторном автоклаве из нержавеющей стали емкостью 45 мл в интервале температур  $150\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. МВО выполнялась в микроволновом реакторе NANO 2000 (Plazma-tronic, Польша) при  $180\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$  0.5 ч. В обоих случаях влажный гель и воздушно-сухой ксерогель помещались в автоклав или реактор в кварцевой пробирке, причем в случае ксерогеля на дно автоклава или реактора добавлялось 15 мл воды, чтобы обработка осуществлялась в паровой фазе. МХО на воздухе и в воде проводили при скорости 200–850 об/мин в течение 0.5 ч с использованием планетарной шаровой мельницы Pulverisette-7, Premium Line (Fritsch GmbH) с камерой из нитрида кремния. В качестве рабочих тел использовались 25 шаров из нитрида кремния с диаметром 10 мм (общая масса шаров – 40 г). Количество загружаемого влажного геля – 42 г, сухого ксерогеля – 5 г. При МХО ксерогеля в воде в камеру добавлялось 37 мл воды.

Пористая структура образцов ФЦ была исследована с помощью адсорбционно-структурного метода. Изотермы адсорбции-десорбции азота были получены с использованием анализатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp). Из изотерм методом БЭТ была рассчитана величина удельной поверхности  $S_{\text{N}_2}$ , методом ВЈН из десорбционной ветви – объем мезопор  $V_{\text{ме}}$ , t-методом – объем микропор  $V_{\text{ми}}$ . Распределение объема пор по размерам (РПР) рассчитано методом ВЈН из данных десорбционной ветви адсорбции. Предельно-сорбционный объем пор  $V_s$  определен при относительном давлении азота, близком к 1. Суммарный объем пор  $V_\Sigma$  найден по пропитке высушенной навески водой. Объем макропор  $V_{\text{ма}}$  рассчитан как разность  $V_\Sigma$  и  $V_s$ . Кроме того, величины удельной поверхности  $S_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$  и  $S_{\text{C}_6\text{H}_6}$  были рассчитаны методом БЭТ из изотерм адсорбции паров воды и метанола, полученных при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  на весовой адсорбционной установке с пружинными кварцевыми весами Мак-Бена – Бакра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как свидетельствуют данные, представленные в табл. 1–4, использованные методы модифицирования позволяют регулировать параметры пористой структуры ФЦ в широких пределах. Для ГТО получены закономерности, которые в целом согласуются с имеющимися в литературе результатами как для адсорбентов разной природы и состава [15], так и для ФЦ, исследованного другими авторами [9–11]: немонотонная, с максимумом при 150–300 °С, зависимость величины удельной поверхности от температуры обработки как геля, так и ксерогеля; резкий монотонный рост общего объема пор при модифицировании геля и его постоянство в случае ГТО ксерогеля до 300 °С (табл. 1). При более высокой температуре наблюдается увеличение  $V_{\Sigma}$  также и для ксерогелей, связанное, очевидно, с началом кристаллизации ФЦ. Однако выявлены и некоторые интересные и важные особенности. Они относятся, прежде всего, к ГТО геля и заключаются в том, что в интервале температур 150–250 °С получены образцы с высокой удельной поверхностью – 300–400 м<sup>2</sup>/г. Еще более интересным является то, что в результате обработки в этом температурном интервале формируются образцы, имеющие общий объем пор 1.2–1.3 см<sup>3</sup>/г. Максимальная величина  $V_{\Sigma}$ , известная из литературы для ФЦ, приго-

товленного гидротермальным методом, составляет 0.60 см<sup>3</sup>/г [11]; при этом его удельная поверхность не превышает 180–190 м<sup>2</sup>/г. Интересно также, что все гидротермально-модифицированные образцы не содержат микропор, хотя в исходном ФЦ объем микропор составляет 0.05 см<sup>3</sup>/г, то есть 25 % от предельно-сорбционного (и общего) объема пор. Так, образцы ФЦ, обработанные в виде ксерогеля, являются однородномезопористыми, а в виде геля – мезо-макропористыми, причем макропористая составляющая увеличивается с ростом температуры ГТО. Из рис. 1 и 2 видно, что диаметр мезопор  $d$ , определенный из кривых РПР для образцов, полученных путем ГТО гелей, находится в пределах 5–40 нм (это больше, чем для соответствующих образцов, синтезированных путем ГТО ксерогелей), причем  $d$  возрастает с повышением температуры. Примечательно также, что некоторые кривые имеют два максимума в области мезопористости (рис. 2, в, г). В этом случае в столбцах 4 и 9 таблицы 1 приведены два значения  $d$ . При повышении температуры ГТО ксерогелей почти на порядок возрастает диаметр пор полученных образцов ФЦ (табл. 1, столбец 4). При обработке гелей он увеличивается более, чем на порядок (столбец 9).

Таблица 1. Влияние температуры ГТО ксерогелей и гелей ФЦ на параметры пористой структуры

Образец	Ксерогель			Коагель				
	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мез}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мак}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
исходный	180	0.20	3.6	180	0.20	0.20	–	3.6
150 °С	285	0.21	3.8	408	0.63	0.54	0.09	6.2
200 °С	196	0.25	3.4	387	0.93	0.82	0.11	6.5; 14
250 °С	150	0.23	3.6	301	0.95	0.83	0.12	8.7; 18
300 °С	109	0.25	6.1	184	1.25	0.74	0.49	25.5
350 °С	96	0.41	11; 18	169	1.30	0.66	0.64	31
400 °С	49	0.38	31	124	1.33	0.56	0.77	37.5

Результаты ГТО при микроволновом нагревании, которая ранее для ФЦ в литературе не описана, приведены в таблице 2 и на рис. 3 и 4. Они аналогичны полученным при обычной ГТО, хотя длительность МВО намного меньше – всего 0.5 ч. Это вполне объяснимо, поскольку известно, что при МВО физико-химические превращения осуществляются намного (иногда на порядок) быстрее [13]. Следует также

обратить внимание на то, что в результате МВО геля уже при 270 °С формируется ФЦ с общим объемом пор 1.65 см<sup>3</sup>/г, что намного больше, чем при ГТО геля даже при более высокой температуре. Этот образец содержит мезопоры (0.77 см<sup>3</sup>/г) и макропоры (0.88 см<sup>3</sup>/г), имеет удельную поверхность 305 м<sup>2</sup>/г и широкое распределение объема пор по размерам в области 5–70 нм с нечетким максимумом около

25 нм (рис. 4). Соответственно, изотерма адсорбции азота имеет капиллярно-конденсационный гистерезис в широкой области давлений адсорбата (рис. 3). Таким образом, ФЦ, модифицированный путем ГТО и МВО гелей, имеет подобное распределение объема мезопор по размерам. Однако при МВО для достижения одинакового с ГТО результата требуется более низкая температура и меньшая продолжительность. Следует также отметить, что образцы ФЦ после МВО не содержат микропор, как это наблюдалось и для образцов, приготовленных в результате ГТО.

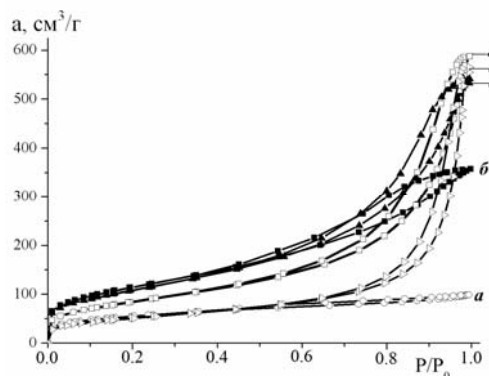


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для ФЦ: исходный (а), после ГТО гелей при 150 (б), 200 (в), 250 (г), 350 (д) °С

Таблица 2. Влияние температуры МВО ксерогелей и гелей ФЦ на параметры пористой структуры

Образцы	Гель				Ксерогель			
	$S_{N_2}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мез}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мак}}, \text{ см}^3/\text{г}$	d, нм	$S_{N_2}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	d, нм
исходный	180	0.20	0.20	—	36	195	0.20	3.6
180 °С	430	0.70	0.70	—	6.5	309	0.26	3.9
230 °С	319	1.29	0.97	0.32	8.7;14.7;24.7	234	0.30	3.8
270 °С	305	1.65	0.77	0.88	6.3;18.6;35.8	186	0.32	7.2

Было также изучено влияние МХО на стадиях геля и ксерогеля на пористую структуру ФЦ (табл. 3, 4). Такой подход для регулирования параметров пористости ранее не использовался. Прежде всего, видно, что МХО ксерогеля как на воздухе, так и в воде приводит к существенной перестройке каркаса пористого тела, как это наблюдалось для силикагеля и аэросилогеля [16].

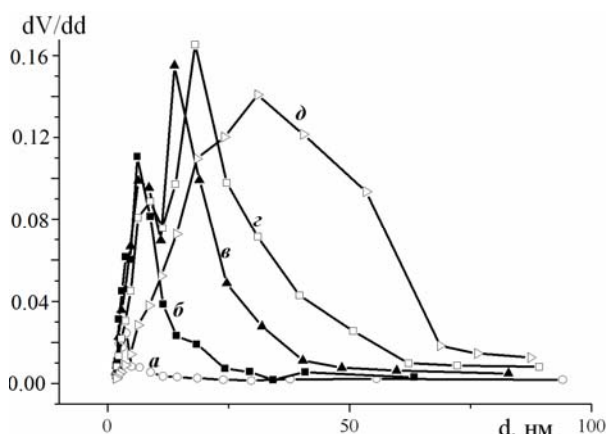


Рис. 2. Кривые распределения объема пор по размерам для ФЦ: исходный (а), после ГТО гелей при 150 (б), 200 (в), 250 (г), 350 (д) °С

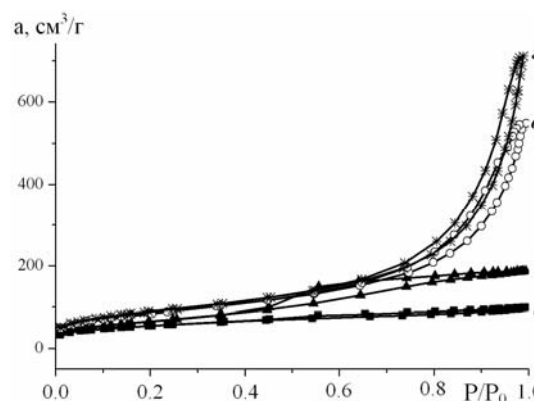


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота для ФЦ: исходный (а), после МВО ксерогеля при 230 (б) и геля при 270 (в), 230 (г) °С

При низкой интенсивности МХО (300 об/мин) она проявляется в формировании вторичной пористости, а именно макропористости, возможно за счет агрегирования (скорее – агломерирования) достаточно крупных фрагментов частично разрушенного каркаса при сохранении первичной пористости (мезопористости). Об этом свидетельствуют практически неизменные значения  $S$  и  $V_{\text{ме}}$  и значительный рост общего объема пор. При более интенсивной сухой активации (500 об/мин) наблюдается редкое

падение величин удельной поверхности и объема пор, что может быть обусловлено уже частичным разрушением первичной пористости. В то же время общий объем пор превышает сорбционный объем пор, что также указывает на образование и в этих условиях вторичной пористости. Дальнейшее увеличение интенсивности при сухой МХО

приводит к разрушению макропор (650 об/мин), а затем и к частичной деструкции мезопор (850 об/мин): уменьшается как их объем, так и размер. Последнее может быть связано с более плотной упаковкой мелких фрагментов разрушенного каркаса.

Таблица 3. Влияние интенсивности МХО ксерогелей на пористую структуру ФЦ

Интенсивность МХО, об/мин	Воздух					Вода				
	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ma}$ , см <sup>3</sup> /г	d, нм	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ma}$ , см <sup>3</sup> /г	d, нм
–	180	0.20	0.20	–	3.6	180	0.20	0.20	–	3.6
300	217	0.37	0.17	0.20	3.9	219	0.70	0.19	0.51	3.9
500	154	0.32	0.10	0.22	3.7	283	0.29	0.27	0.02	3.7
650	91	0.20	0.16	0.04	2.9	202	0.23	0.23	–	3.5
850	42	0.11	0.11	–	2.5	140	0.15	0.16	–	3.0

Таблица 4. Влияние интенсивности МХО гелей на пористую структуру ФЦ

Интенсивность МХО, об/мин	$S_{N_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}=V_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	d, нм
–	180	0.20	3.6
200	424	0.40	2.8
300	404	0.45	37; 6.4
400	404	0.36	3.8; 6.3
500	406	0.38	3.8
650	432	0.50	6.4
850	406	0.44	3.6; 8.5

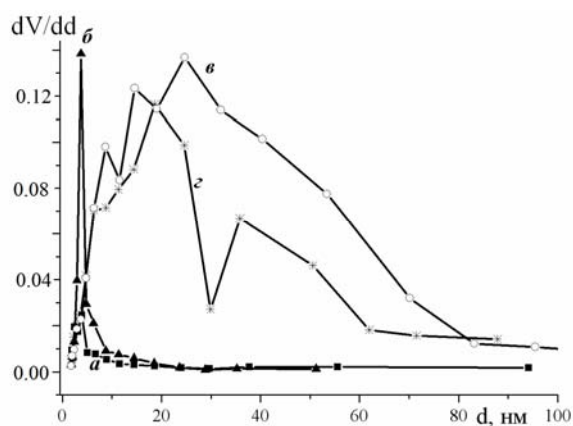


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по размерам для ФЦ: исходный (а), после МВО ксерогеля при 230 (б) и геля при 270 (в), 230 (г) °С

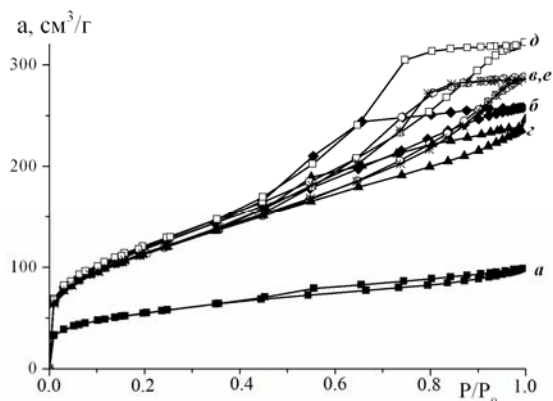
В результате МХО ксерогелей в воде при 300 об/мин формируется более развитая вторичная пористость (макропористость). Однако при более интенсивной МХО она, очевидно, трансформируется в мезопористость: после МХО в воде при 500–850 об/мин образуется чисто мезопористые ФЦ, для которых  $V_{me}$  выше, чем

для аналогичных образцов, подвергнутых сухой МХО. Примечательно, что размер мезопор практически не зависит от интенсивности обработки.

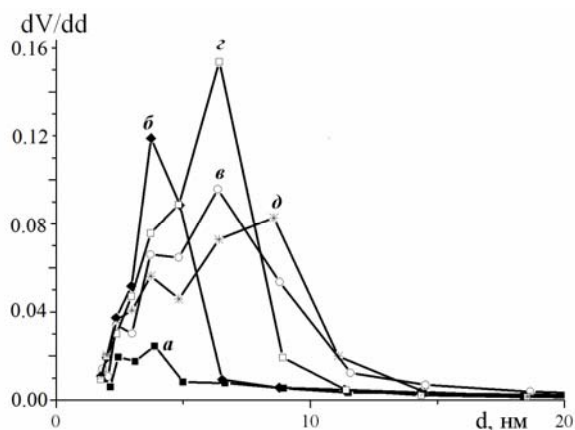
Ксерогели, полученные из гелей, подвергнутых МХО при интенсивности 300–850 об/мин (табл. 4), также являются исключительно мезопористыми (в отличие от образцов, приготовленных путем ГТО и МВО гелей, которые содержат большую долю макропор). Все это, очевидно, является результатами сжимающего и уплотняющего влияния механических воздействий на соединенные подвижными коагуляционными контактами глобулы, составляющие тиксотропную структуру коагелей. Как следствие, образуются мезопористые ксерогели с высокой и практически одинаковой для всех интенсивностей обработки удельной поверхностью – 404–432 м<sup>2</sup>/г (табл. 4). Общий объем пор и объем мезопор для этих образцов изменяется незакономерно в пределах 0.36–0.50 см<sup>3</sup>/г. С другой стороны, при повышении интенсивности МХО наблюдается монотонный,

более чем двукратный, рост диаметра мезопор, рассчитанного из кривых распределения объема пор по размерам.

Рассмотренные особенности пористой структуры активированных образцов видны из изотерм адсорбции-десорбции азота и кривых распределения объема пор по размерам, представленных на рис. 5 и 6.



**Рис. 5.** Изотермы адсорбции-десорбции азота для ФЦ: исходный (а), после МХО геля при 200 (б), 300 (в), 500 (г), 650 (д), 850 (е) об/мин



**Рис. 6.** Кривые распределения пор по размерам для ФЦ: исходный (а), после МХО геля при 200 (б), 300 (в), 650 (г), 850 (д) об/мин

Интересно, что для исходного (немодифицированного) образца изотерма может быть отнесена к типу I в соответствии с классификацией IUPAC [17, 18], хотя она имеет узкую, расположенную в широком интервале  $p/p_0$  петлю гистерезиса, близкую по форме к H4. Такие изотермы характерны для микро-мезопористых тел без четкого максимума на кривой распределения объема пор по размерам [18]. Очевидно, исходный ксерогель ФЦ имеет глобулярное строение, однако глобулы сильно деформированы под

действием капиллярных сил в процессе сушки [18, 19]. ГТО и МВО гелей приводит к укрупнению глобул, выравниванию размеров и более однородной их упаковке за счет процессов перекоденсации [10, 11, 15, 18]. В результате этого каркас геля меньше сжимается во время сушки: отсюда – значительный рост пористости и формирование ксерогелей, для которых получены изотермы IV типа с петлей гистерезиса H1 (рис. 1 и 3). При этом, чем выше температура ГТО (МВО), тем больше петля приближается по форме к H1. Для модифицированных ксерогелей этого не происходит (рис. 3, кривая б), поскольку преобладающим механизмом при их ГТО является срастание глобул, и, соответственно, более существенное изменение строения каркаса [15, 18].

Изотермы, полученные для ФЦ, модифицированного путем МХО геля, также относятся к IV типу, но содержат капиллярно-конденсационный гистерезис с петлей формы H2. Такой тип петли наблюдается чаще всего для пористых тел глобулярного строения [18]. Очевидно, во время МХО происходит переупаковка глобул исходного геля без заметной деформации самих глобул. В отличие от ГТО и МВО, при МХО гелей не происходит изменение размеров глобул. Последнее подтверждается неизменностью величины удельной поверхности соответствующих высушенных ксерогелей (табл. 4). В то же время, в результате МХО ксерогелей происходит изменение как строения каркаса, так и самих глобул. Поэтому для активированных таким путем образцов получены изотермы с петлей гистерезиса, приближающейся по форме к типу H3 (эти изотермы не приводятся). Как известно [18], этот тип характерен для пористых тел, построенных из частиц несферической формы.

Исходя из проведенного анализа, можно отметить различие в строении каркаса и, соответственно, пор, а также шероховатости поверхности ксерогелей, приготовленных разными методами. Шероховатость поверхности может быть выражена количественно фрактальной размерностью [17, 18, 20]. С другой стороны, по нашему мнению, она определяет степень ее геометрической и энергетической однородности. Фрактальная размерность рассчитывается из адсорбционных данных двумя способами. Первый из них основан на

разной доступности поверхности для адсорбатов с отличающимися размерами молекул, то есть имеющих различную величину посадочной площадки  $\sigma$  [18, 20, 21]. Мы использовали несколько адсорбатов с величиной  $\sigma$  в пределах

0.106 (вода) – 0.41 нм<sup>2</sup> (бензол): из зависимости  $\lg S - \lg \sigma$ , представляющей прямую линию, была определена фрактальная размерность  $D$  (табл. 5, колонка 3).

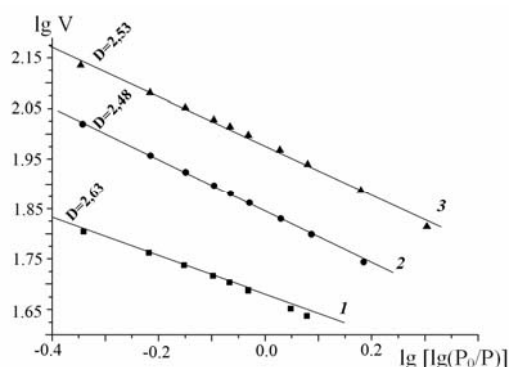
**Таблица 5.** Значения фрактальной размерности, рассчитанной разными способами, для некоторых модифицированных образцов ФЦ

Образец	Условия обработки	Фрактальная размерность $D$	
		разные адсорбаты	азот
1	исходный	2.95	2.63
2	ГТО гель 150 °С	2.80	2.52
3	ГТО ксерогель 150 °С	2.68	2.54
4	МВО ксерогель 180 °С	2.64	2.53
5	МВО гель 230 °С	2.76	2.53
6	МВО ксерогель 230 °С	2.69	2.50
7	ГТО гель 250 °С	2.62	2.48
8	ГТО ксерогель 250 °С	2.60	2.50
9	МВО гель 270 °С	2.68	2.53
10	ГТО гель 300 °С	2.65	2.52
11	ГТО ксерогель 300 °С	2.61	2.49
12	ГТО гель 400 °С	2.58	2.49
13	ГТО ксерогель 400 °С	2.57	2.51
14	МХО ксерогель 300 об/мин воздух	2.92	2.60
15	МХО ксерогель 300 об/мин вода	2.90	2.59
16	МХО гель 300 об/мин	2.72	2.53
17	МХО гель 500 об/мин	2.74	2.52
18	МХО гель 850 об/мин	2.70	2.52

Другой подход использует уравнение Френкеля-Хелси-Хилла (ФНН) для изотерм адсорбции азота [22, 23], на основании которого была построена зависимость  $\lg V - \lg[\lg(P/P_0)]$ , где  $V$  – величина адсорбции при относительном давлении адсорбата  $P/P_0$ . Величины  $D$ , определенные из тангенса угла наклона полученных прямых, приведены в табл. 5 в колонке 4, а примеры полученных прямых представлены на рис. 7. Видно, что линейность сохраняется в пределах  $P/P_0 = 0.05-0.45$ . Между значениями  $D$ , рассчитанными разными способами, существуют достаточно большие различия. Однако видно, что в обоих случаях наблюдается уменьшение фрактальной размерности вследствие разных видов обработки ФЦ по сравнению с исходным образцом. Это свидетельствует о том, что поверхность модифицированных образцов становится более однородной (менее шероховатой). Это хорошо согласуется с тенденцией, которая наблюдается при гидротермальной обработке (к которой относится и использованная нами микроволновая обработка) адсорбентов любой природы, а именно, формирование как более крупнопористой, так и более однороднопористой

структуры [15, 18]. Результатом массопереноса в пористом пространстве, который происходит в гидротермальных условиях по механизму переконденсации [18], является сглаживание поверхности и исчезновение неровностей, имеющих максимальную кривизну.

В результате МХО ксерогелей как на воздухе, так и в воде фрактальная размерность уменьшается незначительно (табл. 5, образцы 14, 15). Это может быть связано с тем, что в этих условиях происходит разрушение как каркаса пористого тела, так и глобул, его составляющих, без процессов массопереноса. Соответственно, повышение однородности поверхности не наблюдается. Напротив, как предполагалось выше, при МХО гелей изменяется только плотность упаковки глобул в сетке геля – исходя из данных пористой структуры, глобулы упаковываются менее плотно, но более однородно. Поэтому фрактальная размерность для ксерогелей, полученных из гелей, модифицированных путем МХО, уменьшается по сравнению с исходным (немодифицированным) образцом.



**Рис. 7.** Зависимость, построенная по уравнению ФНН из изотерм адсорбции азота для исходного ФЦ (1), после ГТО геля при 250 °С (2) и МХО геля при 300 об/мин (3)

Полученные значения фрактальной размерности для ФЦ сложно сравнивать с имеющимися в литературе данными, поскольку последние носят отрывочный характер, как, например, в [24, 25].

### ВЫВОДЫ

Использование гидротермальной и в особенности микроволновой обработки на стадии влажного геля позволяет значительно увеличить общий объем пор фосфата циркония и расширить пределы регулирования параметров его пористой структуры вплоть до формирования мезо-макропористой структуры, в которой макропористая составляющая превышает 50%. Другая особенность ФЦ, приготовленного путем МВО влажных гелей, заключается в формировании образцов, обладающих одновременно высокими значениями удельной поверхности, объема и размера пор. Такие образцы перспективны в адсорбционных и каталитических процессах, поскольку содержат транспортные поры (макропоры) и мезопоры, создающие активную поверхность. Механохимическая обработка гелей не влияет на размер глобул, составляющих сетку фосфата циркония, а лишь изменяет плотность их упаковки в скелете. В результате ГТО и МВО, а также МХО гелей происходит сглаживание поверхности (увеличение ее однородности), о чем свидетельствуют величины фрактальной размерности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yaroslavtsev A. B. Ion exchange in the inorganic sorbents // Russ. Chem. Rev. – 1997. – V. 66. – P. 579–596.

2. Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications // Ion Exchange Lett. – 2009. – V. 2. – P. 1–14.
3. Amphlett C.B. Inorganic Ion Exchangers. Amsterdam: Elsevier, 1964. – 141 p.
4. Clearfield A. Inorganic ion exchanger materials. – CRC Press, Boca Raton, 1982. – 304 p.
5. Corma A. Solid acid catalysts // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 1997. – V. 2. – P. 63–75.
6. Alberti G., Casciola M. Solid state protonic conductors, present main applications and future // Solid State Ionics. – 2001. – V. 145. – P. 3–16.
7. Шарыгин Л. М., Мусеев В. Е., Пышкин В. П. и др. Синтез фосфатов циркония, титана и олова золь-гель методом и исследование их свойств // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 11. – С. 1899–1902.
8. Журавлев И.З. Золь-гель синтез и свойства ионитов на основе сложных фосфатов многовалентных металлов и кремнезема: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.11 / НАН Украины; Институт сорбции и проблем эндоэкологии. – Киев, 2004. – 19 с.
9. Шабловский В.О., Тикавый В.Ф., Комаров В.С., Ратько А.И. Влияние гидротермальной обработки на структуру и ионообменные свойства фосфата циркония // Вести АН БССР. Сер. хим. наук – 1980. – № 1. – С. 5–9.
10. Стась О.П., Шейнфайн Р.Ю., Чертов В.М. Пористая структура фосфата циркония и возможности ее варьирования // Укр. хим. журнал. – 1981. – Т. 47, № 6. – С. 609–613.
11. Шабловский В.О., Тикавый В.Ф., Ратько А.И. Влияние гидротермального модифицирования гидрогеля фосфата циркония на его структуру и ионообменные свойства. // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. – 1978. – № 5. – С. 47–51.
12. Misaelidis P., Sarri S., Zamboulis D. et al. Separation of europium from aqueous solutions using Al<sup>3+</sup>- and Fe<sup>3+</sup>-doped zirconium and titanium phosphates // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2006. – V. 268. – P. 53–58.
13. Berlan J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures // Radiation Phys. Chem. – 1995. – V. 45, N 4. – P. 581–589.
14. Хайнике Г. Трибохимия. – Москва: Мир, 1977. – 582 с.
15. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. I. Modification of porous and crystalline structures // Adsorp. Sci. Technol. – 1997. – V. 15. – P. 189–214.
16. Sidorchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas // Appl. Surf. Sci. – 2010. – V. 257. – P. 446–450.



17. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical report. // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. 66. – P. 1739–1758.
18. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 440 с.
19. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
20. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. – Москва: Физматлит, 2003. – 592 с.
21. Fadeev A.Yu., Borisova O.R., Lisichkin G.V. Fractality of porous silicas: a comparison of adsorption and porosimetry data // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – V. 183. – P. 1–5.
22. Pfeifer P., Kenntner K., Cole M.W. Detecting capillary condensation in the absence of adsorption/desorption hysteresis // Fundamentals of Adsorption / Ed. A.B.Mersman and S.E. Sholl – New York: Engineering Foundation, 1991. – P. 689–700.
23. Qi H., Ma J., Wong P.-Z. Adsorption isotherms of fractal surfaces // Colloids Surf. A. – 2002. – V. 206. – P. 401–407.
24. Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Dorofeev Yu. A. et al. Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – V. 9, N 20. – P. 4031–4039.
25. De Prado A., Wittich H., Schulte K. et al. Anomalous small-angle X-ray scattering characterization of composites based on sulfonated poly(ether ether ketone), zirconium phosphates, and zirconium oxide // J. Polymer Sci. B. – 2003. – V. 42. – P. 567–575.

Поступила 27.03.2012, принята 25.06.2012

## Регулювання поруватої структури аморфного фосфату цирконію

**В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, J. Skubiszewska-Zięba,  
R. Leboda, А.К. Матковський, Г.Р. Юрченко**

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, svkhal@ukr.net*

*The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Досліджено вплив гідротермальної, мікрохвильової та механохімічної обробки ксерогелів та гелів на порувату структуру аморфного фосфату цирконію. Питома поверхня та поруватість модифікованих зразків визначені за допомогою адсорбції-десорбції азоту та адсорбції пари води, метанолу і бензолу. Встановлено, що гідротермальна та особливо мікрохвильова обробка вологих гелів дає можливість отримати мезо-макропоруваті зразки фосфату цирконію, які мають високі значення питомої поверхні, загального об'єму та розміру пор. Механохімічна обробка гелів супроводжується формуванням однорідно-мезопоруватої структури. Розраховано поверхневу фрактальну розмірність зразків фосфату цирконію, модифікованих різними способами.

## Variation of porous structure of amorphous zirconium phosphate

**V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, J. Skubiszewska-Zięba,  
R. Leboda, O.K. Matkos'kii, H.R. Iurchenko**

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net*

*The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The influence of hydrothermal, microwave, and mechanochemical treatments on porous structure of amorphous zirconium phosphate has been studied. Specific surface area and porosity of modified samples have been investigated by the help of nitrogen adsorption-desorption and adsorption of water, methanol, and benzene vapours. It has been found that hydrothermal and especially microwave treatments of wet gels allow us to prepare meso-macroporous zirconium phosphate samples which have high specific surface area, total pore volume, and size of pores. Mechanochemical treatments of gels results in formation of uniform mesoporous structure. Surface fractal dimension of zirconium phosphate samples modified via different methods has been calculated.