На правах рукописи

ЗНАМЕНСКАЯ ИРИНА ВЯЧЕСЛАВОВНА

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ АГЛОМЕРАЦИЕЙ НАНОЧАСТИЦ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ РАДИОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Специальность 02.00.14 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на сонскание ученой степени кандидата химических наук

MOCKBA - 2006

Работа выполнена в лаборатории гетерогенных процессов кафедры радиохимии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научный руководитель:

член-корр. РАН профессор Мелихов Игорь Витальевич

Официальные оппоненты:

Профессор доктор химических наук Ершов Борис Григорьевич

Профессор доктор химических наук Перцов Александр Валериевич

Ведущая организация

Уральский государственный технический университет (УПИ), г.Екатеринбург Физико-технический факультет, кафедра радиохимии

Защита состоится «26» декабря 2006 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.42 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, кафедра радиохимии Химического факультета МГУ, аудитория 308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан <u>«24 » ноября</u> 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета канд. хим. наук

И. М. Бунцева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Образование твердой фазы в растворе или паре – сложный процесс, широко распространенный в радиохимической практике. Этот процесс протекает через несколько стадий. Сначала в первоначально гомогенной среде зарождаются первичные частицы. Затем первичные частицы растут, агрегируют, агрегаты частиц постепенно сращиваются в агломераты.

Выполненные рансе исследования позволили установить закономерности зарождения и роста первичных частиц. Однако на свойства образующихся твердых фаз большое влияние оказывают также агрегация и агломерация частиц, которые исследованы значительно меньше. В радиохимической практике эти процессы важны в связи с тем, что они способствуют извлечению радионуклидов из растворов и из газовой фазы путем сокристаллизации и соосаждения. Важное значение они имеют при разработке способов локализации радионуклидов и аэрозолей, которые образуются при штатной работе и при авариях на радиохимических производствах и на АЭС.

Это обусловливает важность детального изучении закономерностей агрегации и агломерации как при формировании дисперсных фаз носителей радионуклидов, так и при образовании аэрозолей, содержащих такие важные с точки зрения безопасности окружающей среды радионуклиды, как ¹³¹I, ¹³⁴Cs и ¹³⁷Cs. Данные о таких закономерностях необходимы для создания способов регулирования агломерации применительно к оптимизации радиохимических технологий и способов использования радионуклидов в исследовательской практике. Особенно, если учесть, что в присутствии радионуклидов агрегация и агломерация осложнены радиационным полем и радиоактивным распадом. В частности, актуально выявление возможности использования агломерации при использования сорбентов с высокой скоростью сорбции ⁹⁰Sr.

Цели работы

 Выяснить особенности агрегации и агломерации первичных наночастиц в растворе и паре на примере CaCO₃ и CsI.

 Выявить возможность управления агрегацией и агломерацией дисперсной твердой фазы, формирующейся в водной среде и в паре, за счет влияния на эти процессы ультразвукового, радиационного и электростатического полей.

 Исследовать сорбционные свойства полученных препаратов CaCO₃ по отношению к радионуклидам ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y.

Научная новизна работы

Накоплены новые экспериментальные данные об агрегации и агломерации в суспензиях и аэрозолях на примере модельных систем. Создана математическая модель многостадийной агломерации в нанодисперсных системах, адекватная эксперименту. Развита модель сорбции радионуклидов полидисперсными сорбентами с многоуровневой иерархической структурой сорбирующих частиц. Доказана возможность управления скоростью агломерации путем наложения акустического, радиационного и электростатического полей.

Показано, что сфокусированное неоднородное ультразвуковое поле, обеспечивающее появление в суспензии чередующихся зон интенсивного и слабого акустического действия, на порядки ускоряет отбор устойчивых упорядоченных агломератов. При кристаллизации веществ, образующих ряд структурных модификаций, одновременное наложение акустического, температурного и концентрационного полей приводит к образованию монофазных суспензий с разной степенью агломерации. Выявлен эффект радиационного модифицирования формы микрочастиц аэрозолей.

Практическая значимость работы

Разработан метод синтеза карбоната калъция в модификация ватерит со сложной иерархической структурой за счет перекрестного действия акустического, концентрационного и температурного поля на смещиваемые растворы исходных реагентов.

В результате изучения сорбции ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y высокодисперсными препаратами ватерита, арагонита и кальцита показана возможность использования ватерита и арагонита как эффективных сорбентов этих радионуклидов с переходом обратимой сорбции в «необратимую».

Результаты изучения поведения CsI в газовой фазе при высоких температурах представляются необходимыми при моделировании процессов при авариях на АЭС, а тот факт, что капли и нанокристаллы CsI заряжаются при их зарождении и росте в аэрозоле, может быть использован при разработке высокоэффективных фильтров.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на 8-ом Междисциплинарном международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ODPO-2005» (Сочи, 2005 г.), VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ершово, 2005 г.), I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005 г.), IV Международном междисциплинарном симпозиуме

«Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, 2005 г.), 1-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2004» (Москва, 2004 г.), а также на ежегодных научных международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2002, 2004 и 2005 г.)

<u>Публикации</u>

Материалы диссертационной работы опубликованы в 20 работах, в том числе в 5 статьях в реферируемых научных журналах и 15 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 164 страницах машинописного текста, иллюстрирована 58 рисунками и 12 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 148 ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1.Введение

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи работы. Сформулирована научная новизна и практическая значимость работы.

2..Литературный обзор

Литературный обзор содержит три раздела. Первый раздел посвящен описанию современных представлений о путях формирования дисперсных твердых фаз из пересыщенных сред. Обсуждены важнейшие способы управления процессами агрегации и агломерации частиц при образовании твердой фазы. Отмечен стадийный характер формирования твердой фазы. Второй раздел литературного обзора посвящен обсуждению возможностей использования агрегации и агломерации для получения сорбционных материалов. Обсуждены возможные маршруты формирования сорбентов. В заключительной третьей части обзора обсуждается влияние внешних полей на стадии агрегации и агломерации частиц в аэрозолях и в растворах.

На основе проведенного обзора литературных данных обоснованы и сформулированы основные задачи исследований работы.

3. Экспериментальная часть

Представлены сведения об основных химических реактивах, используемых в работе, методах химического анализа, методиках проведения экспериментов и расчетов результатов.

Методика изучения агломерации карбоната кальция

При изучении агломерации в растворе использовали следующие методы. Струйный метод заключался в быстром смешивании тонких струй двух растворов исходных реагентов с использованием струйной камеры. Исходные водные растворы содержали Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃, химическая реакция между которыми приводит к образованию осадка CaCO₃. При использовании этого метода варыровали концентрации исходных реагентов. Струйным методом получен ватерит с примесью (до 40%) кальцита

При ультразвуковом методе синтез проводили с использованием тех же водных растворов реагентов при УЗ-воздействии на смещиваемые растворы в приборе, схема которого приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема прибора

1 ~ УЗ-генератор «Альбедо» (частота 2,6 МГц), 2 – звукопроводящее окно, 3 – полимерная пленка, прозрачная к УЗ - излучению, 4 – внешний сосуд для реакционных растворов, 5 – исходный раствор Са(NO₃)₂, 6 – фонтан из микрокапель, 7, 9 – термостатированные стенки сосуда, 8 – крышка, 10 - сосуд с исходным раствором Na₂CO₃, 11 – пробоотборник, 12 – сосуд с промывной жидкостью, 13 – фильтр

Ультразвуковой реактор был сконструирован таким образом, что в перемешиваемой суспензии существовали зоны сильного и слабого акустического воздействия. С использованием этого метода, варьируя температуру и концентрацию исходных растворов получали практически монофазные образцы ватерита, в которых по данным рентгенофазового анализа примесь кальцита составляла менее 5%.

Синтез агломератов CaCO₃ выполняли также *при перемешивании реакционной* смеси магнитной мешалкой. При использовании этого метода получали смесь кальцита и ватерита в примерно равном массовом соотношении.

Для получения образцов *арагонита* исходные растворы Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃ термостатировали при 95±1°С и применяли ультразвуковой метод.

Монофазный кальцит получали за счет длительного старения осадка карбоната кальция в водной среде. На рис. 2. представлены примеры электронно-микроскопических снимков агломератов кристаллов указанных модификаций.



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки агломератов кристаллов CaCO₃. a – ватерит, полученный ультразвуковым методом при T=20,0±0,1°C, с=0,1 моль/л растворы исходных реагентов (Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃), t=300с, δ – арагонит, полученный ультразвуковым методом при T=95±1°C, с=0,1 моль/л растворы исходных реагентов (Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃), t=300с, δ – арагонит, полученный ультразвуковым методом при T=95±1°C, с=0,1 моль/л растворы исходных реагентов (Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃), t=300с, δ – арагонит, полученный са счет длительного старения осадка карбоната кальция в водной среде

Для характеризации полученных образцов использовали следующие методы. Фазовый состав образцов характеризовали по данным рентгеновского анализа (дифрактометр STADI/P фирмы STOE). Съемку проводили на медном аноде (CuK_{a1}излучение), в качестве внутреннего стандарта служил германий. Для проведения растровой электронной микроскопии использовали сканирующий электронный микроскоп «Camscan S-2». На образцы напыляли слой Au/Pd толщиюй 25 нм в ионнораспылительной установке фирмы EIKO. Подложками для образцов служили трековые фильтры (OU/SU, Дубна). На основе данных электронной микроскопии проводили морфологический анализ образцов. Для характеристики образцов также использовали просвечивающий электронный микроскоп «Jeol 100В» (ускоряющее напряжение 80 кВ). Для определения удельной поверхности и порозности препаратов использовали метод БЭТ (прибор ASAP 2010, фирма «Micromeritics»).

Наличие нанопор выявляли также с использованием позитронной дефектоскопии. Изучение спектров аннигиляции позитронов проводили на стандартном спектрометре времен жизни позитронов фирмы EGG&ORTEC, работающем по "быстро-быстрой" схеме (с амплитудным анализом сигналов в быстром канале). Временное разрешение установки (полная ширина кривой мгновенных совпадений на полувысоте FWHM) составляло 250 пс. Источником позитронов служил герметически закрытый никелевой фольгой радионуклид ²²Na в виде соди ²²NaCl. Спектр распределения во времени событий аннигиляции аккумулировали в 1024 каналах многоканального анализатора с шириной одного канала 40 пс. Интегральная статистика в спектрах (сумма отсчетов по всем каналам) превышала несколько единиц на 10⁶ совпадений. По данным о свойствах образцов определяли функции распределения первичных частиц и агрегатов по размеру, а также агломератов по числу и размерам входящих в них первичных частиц по площади «внутренней» поверхности и пористости. Сопоставляя функции распределения для разных моментов времени, выявляли кинетику агрегации и способы управления процессом агомерации.

Радиоактивность проб измеряли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре TriCarb-2700 TR (Packard Ind.). Измерения проводили по черенковскому излучению, возбуждаемому β-частицами.

Методика изучения сорбции 90 Sr и 90 Y карбонатом кальция

Исследование сорбции проводили следующим образом. Навеску воздушно-сухого ватерита, арагонита или кальцита помещали в 24 мл раствора, содержащего равновесную смесь радионуклидов ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y без носителя и с носителем Sr(NO₃)₂ с концентрацией 10⁻⁵ моль/л. Полученную суспензию при T=20,0±0,1°C перемещивали и через определенные промежутки времени отбирали пробы суспензии. Далее центрифугированием разделяли фазы и измеряли радиоактивность центрифугата.

В опытах по десорбции твердые фазы, находившиеся в течение длительного времени в контакте с водной фазой, содержавшей радионуклиды ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y, отделяли от исходного раствора, дважды промывали водой, заливали раствором, насыщенным по CaCO₃ и не содержащим радионуклиды, перемешивали с помощью механической мешалки, а затем измеряли радиоактивность раствора.

Методика изучения агломерации наночастиц CsI в пересыщенном паре

При изучении агломерации в аэрозоле CsI создавали высокоградиентные температурные поля, что достигалось путем импульсного нагрева микрокристаллов CsI с их плавлением и вскипанием расплава и последующим конвективным уносом образовавшегося аэрозоля CsI потоком аргона или сухого воздуха. Образующийся аэрозоль подвергали воздействию радиационного поля, потока электронов и электростатического поля. В потоке аэрозоля располагали стеклянные пластины, которые служили коллекторами частиц аэрозоля. Эти частицы изучали в электронном микроскопе и радиометрически.

4. Основные результаты и их обсуждение

Управление агломерацией с использованием акустического поля

Из результатов электронной микроскопии следует, что полученные препараты CaCO₃ состоят из частиц трех типов – шарообразных, ромбовидных и игольчатых (рис 2). Данные дифрактометрического изучения свидетельствуют о том, что шарообразные

частицы представляют собой ватерит, частицы с ромбовидными гранями — кальцит, а игольчатые частицы - арагонит. Препараты, состоящие практически из ватерита, получены при использовании ультразвукового метода при температуре исходных растворов, близкой к комнатной. Если температура растворов реагентов составляла 95-98°С, то образовывались только кристаллы арагонита (рис. 2, 6).

Из этих данных следует, что перекрестное действие температурного, концентрационного и акустического поля обеспечивает образование монофазных суспензий ватерита и арагонита. Судя по результатам электронно-микроскопических и рентгенометрических исследований, схема формирования частиц ватерита следующая.

Вблизи места поступления струн раствора карбоната натрия в раствор нитрата кальция локальное пересыщение смеси по ватериту достигает значения $\zeta = 10^3 + 10^5$. При таком значении ζ скорость зарождения частиц ватерита столь высока, что к моменту завершения ввода струн Ca(NO₃)₂ в раствор Na₂CO₃ в реакторе успевает сформироваться множество зародышей, которые за время t = 5 с при объеме суспензии $V_0 = 150$ мл вырастают до первичных нанокристаллов размером l = 40-170 нм (рис. 3, *a*). Первичные нанокристаллы далее объединяются в агломераты сфероидной формы, которые к моменту t = 300 с достигают размеров 0,5–7 мкм (рис. 3, *b*). Размер нанокристаллов, видимых на поверхности агломератов (рис. 3, *b*), оказался близок к размеру наночастиц CaCO₃, отобранных через 5 с после начала смешения реагентов (рис. 3, *a*).





Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки первичных частиц (а) и агломератов ватерита (б)

Сфероиды ватерита формировались и тогда, когда на суспензию в реакторе не налагали акустическое поле, а реагенты смешивали с помощью вращающейся мешалки. Однако выход таких структур при этом значительно снижался. Поэтому данные сфероиды можно отнести к диссипативным структурам, формирование которых обусловлено подводом механической энергии от генератора акустического поля. Представление о процессе формирования первичных частиц и сфероидных агломератов можно составить на основе следующей модели. И агломераты и первичные частицы зарождаются и укрупняются в соответствии с уравнением:

٠<u>.</u>

$$-\frac{\partial\psi_{j}}{\partial t} = G_{Al}\frac{\partial\psi_{j}}{\partial l} - D_{Al}\frac{\partial^{2}\psi_{j}}{\partial l^{2}}$$
(1)

где ψ_i ~ плотность распределения первичных частиц (j=1) или агломератов (j=2), при:

$$\left[G_{Al}\psi_{j} - D_{Al}\frac{\partial\psi_{j}}{\partial l}\right]_{l \to l_{0}} = J_{AN}, \ \psi_{j}(l,0) = 0, \ \psi_{j}(\infty,t) = 0$$
(2)

где G_{Al} и D_{Al} - скорость направленного увеличения l и коэффициент ее флуктуаций; l_0 – минимальный размер, который удается достоверно определить; J_{AN} - число агломератов размера l_0 , появляющихся в единицу времени в единице объема суспензии. Агломераты и нанокристаллы зарождаются почти одновременно, так что:

$$J_{AN} = \delta(t),$$

где $\delta(t) - функция Дирака.$

Растут они так, что $G_{Al} \neq G(l)$ и $D_{Al}/G_{Al} = a_j = const.$ Поэтому в момент времени t:

$$\psi_{j}(l,t) = (\pi a_{j}\overline{G} t)^{1/2} exp(-x^{2}) - \frac{1}{2a_{j}} exp(\frac{l}{a_{j}}) erfc(x_{+})$$
(3),

$$\operatorname{rge} \overline{G} = \int_{0}^{t} G_{AI} dt, \qquad \qquad x_{\pm} = (l - l_0 \pm \overline{G} t) / (4a_J \overline{G} t)^{1/2}, \qquad \qquad \operatorname{erfc}(x_{\pm}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x_{\pm}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

Формула (3) хорошо описывает опытные данные (рис. 4, 5).

Судя по форме агломератов и масштабу шероховатости их поверхности, укрупнение происходило в результате присоединения нанокристаллов и их малых ассоциатов. В противном случае рельсф поверхности агломератов был бы значительно более грубым. Вместе с тем, масштаб флуктуаций размера и агломератов, и нанокристаллов характеризуемый коэффициентом D_{At} , на много порядков больше, чем размер нанокристаллов одно- и двумерных ассоциатов, заметных на поверхности агломератов.

На рис. 4 - 5 приведены экспериментальные и теорстические данные о плотности $\psi_1(l,t)$ распределения нанокристаллов по длине *l* диаметра круга, площадь которого равна площади проекции наночастицы на подложку в микроскопе, в момент времени t = 5 с и о функции $\psi_2(l, t)$ распределения агломератов по длине *l* диаметра круга, площадь которого равна площади проекции агломерата на подложку в микроскопе, в момент t = 300 с. Эта функция соответствует решению уравнений (1-2):



Рис. 4. Плотность $\psi_l(l, t)$ распределения нанокристаллов ватерита, полученных с использованием УЗ-метода, по размеру *l*, в момент времени t = 5 с, при T=20,0±0,1°C, с=0,1 моль/л (l – экспериментальные данные, 2 – расчет по формуле (3))



Рис. 5. Функция $\psi_2(l, t)$ распределения агломератов, полученных с использованием УЗ-метода, по размеру *l* в момент времени t = 300 с, при T=20,0±0,1°C, c=0,1 моль/л (l -экспериментальные данные, 2 -расчет по формуле (3))

Этот факт можно объяснить тем, что флуктуации размера обусловлены неоднородностью суспензии, создаваемой акустическим полем. При конструкции реактора, как на рис. 1, в суспензии появляются зоны интенсивного и слабого акустического действия. Проходя через зону интенсивного действия, агломераты частично разрушаются с преимущественной ликвидацией и перестройкой разветвленных форм. Попав же в зону слабого воздействия, агломераты имеют возможность укрупняться со значительной скоростью. Это отражается в слоистой структуре агломератов, которая четко видна на отдельных снимках. Слоистая структура указывает на то, что укрупнение агломератов можно рассматривать как последовательное наслаивание слоев, при котором:

$$G_{AI} = \omega_{AI} \cdot a_{AI} \cdot q + \omega_{A2} \cdot a_{A2} \cdot (1 - q), \tag{4}$$

где ω_{A1} и ω_{A2} – частоты отложения слоев на агломерате при пребывании его в зоне интенсивного и слабого воздействия, a_{A1} и a_{A2} – средние толщины слоев в этих зонах, q – доля времени, в течение которого агломерат пребывает в зоне интенсивного воздействия.

При послойном укрупнении величину D_{At} можно рассматривать как коэффициент диффузии агломератов в пространстве размеров. Этот коэффициент по аналогии с молекулярной диффузией можно представить в виде:

$$D_{At} = \frac{1}{2} \cdot \left[\omega_{A1} \cdot q \cdot a_{A1}^2 + \omega_{A2} \cdot (1 - q) \cdot a_{A2}^2 \right]$$
(5)

Соответствие эксперименту имеет место при значениях:

$$\int_{0}^{l} G_{A\ell} \cdot dt = 1,6 \text{ MKM}, \quad D_{A\ell} / G_{A\ell} = 0,5 \text{ MKM}, |a_{A\ell}| = |a_{A\ell}| = 0,1 \text{ MKM}$$

Из сказанного можно заключить, что агломерация нанокристаллов ватерита происходит аналогично послойному молекулярному росту кристаллов, который также можно описать уравнениями (1) – (5).

Таким образом, в случае получения в водной среде высокодисперсного осадка ватерита в условиях перекрестного действия температурного, концентрационного и акустического поля обнаружена слоистая агломерация первичных наночастиц.

При варьировании концентрации исходных растворов реагентов наблюдаются различия в строении образующихся агломератов. Если для синтеза использовать сантимолярные растворы исходных реагентов, то воспроизводимо от опыта к опыту образовывались полые сфероиды (рис. 6). Такие агломераты состоят из плотной корки и внутренней части, отделенной от корки протяженной полостью. В тексте диссертации приведены возможные механизмы образования таких структур.



Рис. 6. Полые сфероиды карбоната кальция, образовавшиеся при с=0,01 моль/л, T=20,1±0,1С°, t=300с и использовании ультразвукового метода

При выдерживании агломератов ватерита, полученных при с=0,1 моль/л, T=20,1±0,1C°, t=300с под лучом просвечивающего электронного микроскопа наблюдалось быстрое практически равномерное сжатие частиц и уменьшение их линейного размера в среднем до $l_k = 0,85 \cdot l_n$, где l_n и l_k – начальный и конечный линейный размер частицы соответственно. Это сжатие можно объяснить тем, что на первой стадии взаимодействие ионов Ca²⁺ и CO₃²⁻ приводит к образованию в водной среде агломератов с пористой структурой и плотностью равной 1,62 г/см³, в порах которой содержится вода. Под действием электронного луча происходит удаление этой воды, плотность агломератов повышается и приближается к плотности ватерита, которая равна 2,64±0,05 г/см³, при этом наночастицы проскальзывают относительно друг друга, что и приводит к изменению объема агломератов. Между тем, 1,62/ (0,85)³ = 2,64 г/см³, что как раз и равно значению плотности ватерита. Такое совпадение может быть случайным, хотя гипотезе о первоначальном выделении из раствора агломератов гидратированного карбоната калыция оно не противоречит.

Из результатов определения удельной поверхности агломератов после сушки, которая приводит к их сжатию, методом БЭТ следует, что, возможно, они представляют собой плотнейшую упаковку из наночастиц. Этот вывод следует из того факта, что средний диаметр пустот, найденных из изотермы БЭТ ватерита, оказался равен 15 ± 2 нм, что близко к теоретическому диаметру тетраэдрических пустот в упаковке шаров такого диаметра ($d_{nyer} = 0.22 \cdot 80 = 17.6$ нм). Помимо пор со средним размером 15 нм, в ватерите также обнаружены поры с размерами 2.0 ± 0.3 нм и 8 ± 1 нм. На этом основании можно заключить, что наночастицы со средними размерами 80 нм, которые мы рассматриваем как первичные, либо на самом деле тоже могут являться агломератами еще более мелких частиц карбоната кальция, либо эти поры можно отнести к нанопорам, остающимся при их срастании.

Позитронная дефектоскопия

Из данных по распределению значений т_i при аннигиляции позитронов в образцах ватерита найдено, что среднее время жизни орто-позитрония, отвечающее его наиболее стабильному состоянию, равно $\tau_4 = 23$ нс, что соответствует размеру пор 2,0±0,1нм. Большие размеры межкристаллитных областей (второй пик распределения с $R_{eff} = 4$ нм, соответствующий временам жизни позитрония 40 нс), в измеренном распределении во времени аннигиляционного излучения орто-позитрония не проявился. Можно предположить, что эти области разделяют более крупные кристаллиты, из которых позитроний выйти не успевает. С учетом найденного из изотермы сорбщии БЭТ распределения пор по размерам можно найти концентрацию пор с радиусом $R_{eff} = 1$ нм и, следовательно, длину пути перемещения позитрония до момента его локализации в межкристаллитной области. Учитывая, что связь между концентрацией N_i ЭСО, скоростью захвата позитронов v_i , средним радиусом ЭСО R_i и коэффициентом диффузии позитрона по данному типу структурных участков твердого тела D^{P_3} передается соотношением: $N_i = V_i/(4\pi R_i D^{P_3})$, можно определить значение коэффициента диффузии D^{P_3} позитрония при его перемещении по совершенным участкам решетки карбоната кальция. Оказалось, что $D^{P_3} = 0.4 \times 10^{-1}$ см²/с. Таким образом, с использованием синтезированного ватерита оказалось возможным определить коэффициент диффузии позитрония по совершенным участкам твердого тела.

В литературе отмечалось, что ватерит представляет собой не агломерат наночастиц, а дендритную структуру. Но по данным наших исследований можно сделать вывод об агломерационном характере формирования отдельных частиц ватерита, а не дендритном росте первичных зародышей. Этот вывод обоснован, во-первых, последовательным укрупнением частиц с течением времени, во-вторых, наличием полых частиц в препаратах, что невозможно при дендритном росте, и, в-третьих, наличием пор, при которых агломерат можно рассматривать как результат плотнейшей упаковки более мелких частиц.

Таким образом, управлять агломерацией первичных частиц возможно за счет перекрестного воздействия температурного, концентрационного и акустического полей. Обсуждение результатов сорбционных экспериментов

Для сорбционных экспериментов были использованы порошки ватерита, арагонита и кальцита, массы которых были подобраны таким образом, чтобы поверхность каждого препарата составила 1,62±0,02 м². По результатам экспериментов были рассчитаны регистрируемые активности каждого радионуклида в равновесных препаратах и построены сорбционные кривые для ватерита, арагонита и кальцита (рис. 7).

Из полученных результатов следует, что наиболее быстро и полно 90 Sr²⁺ и 90 Y³⁺ из раствора, как не содержащего специально введенного носителя, так и содержащего ионы Sr²⁺, сорбирует арагонит (рис. 7). У арагонита в расчете на 1 м² поверхности способность к сорбции этих радионуклидов наибольшая. Эффективность ватерита как сорбента 90 Sr и 90 Y ниже, чем арагонита, но значительно более высокая, чем кальцита.

Наличие в исходном растворе радионуклидов носителя приводит к замедлению сорбционного извлечения радионуклидов из растворов данными препаратами, но не препятствует полному переходу ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y из раствора на сорбент.



Рис. 7. Кривые сорбции ⁹⁰Sr²⁺ и ⁹⁰Y³⁺ для ватерита, кальцита и арагонита

Несмотря на наблюдаемую высокую скорость извлечения ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y из растворов арагонитом, можно заключить, что сорбция этих радионуклидов на образцах всех трех исследованных полиморфных форм CaCO₃ включает в себя две стадии сорбции: поверхностная адсорбция (наиболее быстрая стадия сорбции, протекает за первые 3-5 минут) и объемная сорбция (диффузия радиоактивных ионов в объем частиц, более медленная, чем поверхностная сорбция, протекает за 1-2 часа). При этом сорбция на второй стадии приобретает необратимость в результате, например, оствальдова созревания. Необратимость доказана практически полным отсутствием десорбции радионуклидов в водной среде при использовании как арагонита и ватерита, так и кальцита при времени десорбции более 150 часов, значительно большем времени сорбции.

Из этого следует, что на первой, быстрой стадии поверхностной сорбции ионы ⁹⁰Y сорбируются на поверхности ватерита, арагонита и кальцита значительно лучше, чем ионы ⁹⁰Sr. Такое различие в сорбционном поведении можно объяснить тем, что заряд ионов иттрия более высокий, чем заряд ионов стронция.

Второй стадии сорбции отвечает диффузия радиоактивных ионов в объем частиц. Доказательством этому является хорошее соответствие кинетических кривых, построенных по данным сорбционных экспериментов для ватерита и кальцита, теоретическим кривым (рис.8). Для расчета теоретических кривых мы провели моделирование. Разработанная модель учитывает полидисперсность агломератов, наличие внутренней поверхности, внутренней порозности и радиоактивный распад. В результате

были получены зависимости кинетики сорбции для ватерита (рис. 8). При интерпретации результатов мы оперировали безразмерным временем т.:

$$\boldsymbol{\tau} = \pi^2 D t / R_0^2, \tag{6}$$

где D – коэффициент диффузии, t – время, R₀ – средний радиус частиц.

Полученные теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментом (рис. 8).



Рис. 8. Кривые сорбции ⁹⁰Sr²⁺ (*a*) и ⁹⁰Y³⁺ (*б*) на ватерите (■ - экспериментальные данные, ▲ - теоретические данные)

Как видно из рис. 8, модель внутридиффузионной сорбции удовлетворяет нашему эксперименту. Это служит доказательством предположения о том, что вторая стадия сорбции представляет собой диффузию радиоактивных ионов в объем сорбента.

В случае кальцита экспериментальные кривые сорбции также хорошо согласовывались с теоретическими. Для сорбции же арагонита выделение второй стадии сорбции оказадось невозможным, так как сорбция протекает значительно быстрее, чем в случае ватерита и кальцита.

Найденные значения коэффициентов сорбции ⁹⁰Sr²⁺ и ⁹⁰Y³⁺ для кальцита, ватерита и арагонита представлены в табл. 2. и рассчитаны по формуле:

$$K_{cop6yuu} = \frac{A}{1-A} \frac{V_0}{\delta S},$$

где A - сорбция, V₀ – объем жидкой фазы, δ - толщина мономолекулярного слоя (5Å), S – геометрическая поверхность частиц.

Таблица 2. Коэффициенты сорбции ⁹⁰Sr²⁺ и ⁹⁰Y³⁺ для ватерита, кальцита и арагонита

образец	K _{copбypu} для Sr	К _{сорбирии} для Ү
ватерит	$(1,3\pm0,4)*10^3$	$(2,7\pm0,3)*10^3$
кальцит	$(3,7\pm0,7)*10^{1}$	$(4,5\pm0,5)*10^2$
арагонит	$(1,3\pm0,2)*10^4$	$(1,3\pm0,2)*10^4$

Агломерациея CsI в условиях импульсного разогрева

В результате резкого разогрева платиновой подложки с кристаллами CsI происходило плавление, вскипание, испарение. В результате этого образовывался аэрозольCsI, который уносился конвективными потоками.

Из результатов электронно-микроскопических исследований осевшего на подложках CsI можно заключить, что полученные препараты состоят из округлых частиц с размерами 0,3-0,4 мкм и частиц в агрегатах, размер которых составляет 0,5-0,7 мкм (рис. 9).

Из литературы известно, что для кристаллов CsI характерна форма куба. Однако, в результате импульсного разогрева CsI без воздействия каких-либо внешних полей образовывались округлые частицы, которые можно рассматривать как застывшие капли (рис. 10). Агломерация более крупных частиц CsI идет с большей вероятностью (рис. 10)



Рис. 9. Функции распределения частиц, сформированных в условиях импульсного разогрева до 800°С подложки с CsI (а – частицы в агрегатах, б – отдельные частицы)



Рис.10. Электронно-микроскопические снимки сформировавшихся капель, образовавшихся при импульсном разогреве на воздухе микрокристаллов CsI

Управление агломерацией с помощью электростатического поля

При испарении CsI с Рt-подложки в условиях электростатического поля практически весь образовавшийся аэрозоль выделялся на отрицательно заряженной пластине, следовательно, частицы аэрозоля заряжены положительно (рис. 11). Этот факт можно объяснить следующим образом. Молекулы Cs и I, содержащиеся в газовой среде, ударяются о поверхность формирующихся капель и кристаллов. В результате поверхностной ионизации образуются ионы Cs⁺ и I⁻. Вероятность отрыва ионов Cs⁺ от поверхности капель и кристаллов меньше, чем ионов Г.



Рис. 11. Макрофотография дюралевой пластины с осевшим на ее поверхность CsI (масштаб 1:2). Слева на пластине видны следы осевшего вещества

В поле происходит поляризация двойного электрического слоя, в результате чего частицы двигаются аналогично электрофорезу.

Из анализа электронно-микроскопических снимков видно, что в аэрозоле CsI, образовавшемся в электростатическом поле имеются как округлые, так и ограненные частицы (рис. 12-13). Функция распределения по размеру округлых частиц бимодальна. В препаратах преобладают частицы с размерами около 0,1 мкм и 0,65 мкм. Это свидетельствует о том, что часть капель образуется за счет диспергирования расплава, а часть за счет конденсации пара при температуре выше температуры плавления CsI.

Кроме того, на электронно-микроскопическом снимке (рис. 13) представлены ограненные частицы, сформированные в том же паре, и функция их распределения по размеру *I*. Из анализа функции распределения ограненных частиц по размеру видно, что преобладают частицы с размерами около 1 мкм. Из сопоставления данных о функции распределения, представленных на рис. 12 и 13, следует, что ограненных частиц с размерами менее 0,8 мкм нет. Возможно, это связано с тем, что ограненные частицы образуются путем кристаллизации застывших капель.

В аэрозоле CsI присутствуют агломераты частиц неправильной формы с размерами до 3 мкм (рис. 14)., которые преимущественно локализуются в верхней части пятна (рис. 11).



Рис. 12. Типичные электронно-микроскопический снимок осевших на подложку частиц округлой формы и функция их распределения по размеру *l*.



Рис. 13. Типичный электронно-микроскопический снимок осевших на подложку ограненных частиц, и функция их распределения по размеру *l*.



Рис. 14. Типичный электронно-микроскопический снимок агрегатов CsI, осевших на подложку в электростатическом поле из пересыщенного пара CsI.

В отсутствии поля таких агломератов нет. Таким образом, электростатическое поле способствует огранению частиц и срастанию их гранями. Следовательно, при наложении электрического поля снижается скорость зарождения, в результате чего увеличивается средний размер ограненных частиц. Накопленная информация позволяет выявить возможности управления агрегированием при воздействии электростатического поля через скорость зарождения и роста (усиливать огранку, увеличивать средний размер частиц).

Управление агломерацией с помощью радиационного поля и потока электронов

При образовании аэрозоля CsI в радиационном поле образуются капли двух видов (при диспергировании и при конденсации из пара) и кристаллы, что отражается в тримодальной функции распределения (рис. 15). При наличии радиационного поля (γизлучение радионуклида ⁶⁰Со, поглощенная доза 1,5 кГр) наблюдается значительное огранение частиц, а также сильное агрегирование частиц, в отличии от результатов, полученных в отсутствии воздействия радиационного поля.

При воздействии радиационного поля происходит образование частиц размером 0,1 мкм, которые не образовывались без воздействия радиационного поля. Таким образом, радиационное поле способствует зарождению частиц, что не представляется неожиданным. Помимо этого поле снижает скорость роста частиц, что приводит к их огранению, вследствие чего увеличивается скорость агломерации.

Результаты, полученные при воздействии электронного пучка (стационарного и сканирующего, рис. 16-17) на аэрозоль CsI схожи с результатами, полученными при воздействии радиационного поля на тот же аэрозоль. Сходство функций распределения частиц по размерам при воздействии на газовую фазу как радиационного поля, так и потока электронов свидетельствует о том, что воздействие этих полей на формирование частиц имеет аналогичную природу и может быть объяснено сходным образом.



Рис. 15. Электронно-микроскопический снимок частиц CsI, сформированных в условиях воздействия на газовую фазу радиационного поля, и функция распределения частиц по размеру *l*.



Рис. 16. Электронно-микроскопический снимок частиц CsI, которые формировались при воздействии на газовую фазу стационарного потока электронов (средний ток 400 нА; энергия электронов E = 5,5 МэВ, поглощенная доза 9 кГр), и функция распределения частиц по размеру *l*.



Рис. 17. Электронно-микроскопический снимок частиц CsI, которые формировались при воздействии на газовую фазу сканирующего потока электронов (сила тока 800 мкА, энергия электронов E = 7,5 МэВ; поглощенная доза 50 кГр), и функция распределения частиц по размеру *l*.

Таким образом, разработаны способы воздействия электростатического поля, радиационного поля и пучка электронов, позволяющие варьировать в широких пределах свойства аэрозолей CsI и скорость агломерации.

При этом электростатическое поле замедляет скорость зарождения, способствует огранению частиц, ускоряет агломерацию и увеличивает размер агломератов в тех же условиях. Радиационное поле и поток электронов способствуют ускорению зарождения, но снижают размер агломератов.

5. Выводы

1. Выявлены возможности управления агломерацией в нанодисперсной системе путем одновременного наложения температурного поля и заданного градиентного акустического поля. Показано, что агломерация в акустическом поле происходит многостадийно, причем, прерывая процесс на разных стадиях, можно получать дисперсные агломерированные вещества с заданным средним размером и достаточно малой дисперсией размера. С помощью ультразвукового метода удалось получить практически чистую фазу ватерита с заданной пространственно-организованной структурой.

 Стадии агломерации кинетически самоподобны, что показано как в газе (на примере CsI), так и в растворе (на примере CaCO₃). Образование и первичной фазы и агломератов описывается уравнением Фоккера-Планка.

3. Разработан способ получения сорбентов с многоуровневой иерархической структурой. Полученный этим способом сорбент обладает высокой сорбционной способностью при извлечении ⁹⁰Sr и ⁹⁰Yи возможностью локализации радиоактивности в объеме сорбента на длительное время.

4. Найдены способы регулирования агломерации в аэрозолях путем наложения электростатического, радиационного полей и пучков электронов, Обнаружена возможность локализации CsI на отрицательно заряженном электроде.

5. Установлено, что диффузия позитрония по совершенным участкам на кристаллах ватерита характеризуется коэффициентом диффузии $D^+ = 0.4 \times 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}.$

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. С.С. Бердоносов, Д.Г. Бердоносова, И.В. Знаменская. Промышленный синтез, свойства и практическое применение высокодисперсного карбоната кальция // Химическая технология, 2002. №8. с.2-11.

С.С. Бердоносов, Д.Г. Бердоносова, И.В.Знаменская. Сорбция ⁹⁰Sr и ⁹⁰Y карбонатом кальция в модификации ватерит // Радиохимия, 2003. т. 45. №6. с. 553-555.

3. С.С. Бердоносов, И.В. Мелихов, И.В. Знаменская. Слоистая агломерация первичных наночастиц ватерита при ультразвуковом перемешивании // Неорганические материалы, 2005. т.41. № 4. с469-474.

4. С.С. Бердоносов, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов. Механизм перехода ватерита в кальцит в ультразвуковом поле // Неорганические материалы, 2005. т.41. №12. стр. 1483-1487.

5. В.П. Шантарович, С.С. Бердоносов, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов, В.В. Густов, И.Б. Кевдина. Особенности миграции позитрония по твердому телу, содержащему нанопоры (на примере исследования сорбции и аннигиляции позитронов в ватерите) // Радиохимия, 2006. т.48. №5. с. 454-457.

6. И.В. Знаменская, Д.Г. Бердоносова, С.С. Бердоносов. Упорядоченное агрегирование при формировании частиц ватерита в условиях УЗ-воздействия на раствор // Материалы международной научной конференции "Кристаллизация в наносистемах". Иваново. 2002. с. 32.

7. С.С. Бердоносов, Д.Г. Бердоносова, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов. Самоорганизация наночастиц при формировании в УЗ-поле высокодисперсных препаратов карбоната кальция в форме ватерита // Материалы международного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОДРО – 2002. Сочи. 2002. с30-32.

 И. В. Знаменская Формирование высокодисперсного ватерита при УЗвоздействии на раствор // Материалы II Школа-Семинар: Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения. Дубна. 2002. с.18.

9. И.В.Знаменская, Е. Н. Кадомцева. Особенности формирования микрочастиц ватерита в условиях быстрого смешивания реагентов // Тезисы докладов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004», секция «Химия». Москва. 2004. с. 147.

 И.В. Знаменская, С.С. Бердоносов. Слоистая агломерация наночастиц карбоната кальция // Материалы 1-ой Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2004.
Москва. 2004. с.171.

11. И.В. Знаменская, С.С. Бердоносов, Д.Г. Бердоносова, И.В. Мелихов. Особенности полиморфного превращения высокодисперсного ватерита в кальцит. // Материалы международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново. 2004. с. 194.

12. И.В. Знаменская. Сорбция радионуклидов ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y порошками ватерита и кальцита, полученными УЗ-методом. // Тезисы докладов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Секция «Химия». Москва. 2005. с. 116.

13. С.С. Бердоносов, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов. Агломерация первичных наночастиц ватерита под действием ультразвука, приводящая к плотнейшей упаковке // Тезисы докладов 8-ого междисциплинарного международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ОDPO-2005». Сочи. с. 139-142.

14. Н.Б.Михеев, А.Н.Каменская, С.А.Кулюхин, И.В.Знаменская, И.В.Мелихов, С.С.Бердоносов. Агрегирование наночастиц иодида цезия, формирующихся в пересыщенном паре в условиях радиационного поля // Материалы VII-й Всероссийской конференции: «Физикохимия ультрадисперсных (нано -) систем». Ершово. 2005. с.154-155.

15. И.В. Знаменская, С.С. Бердоносов, И.В. Мелихов. Высокодисперсный ватерит: механизм формирования наноструктур и возможное применение препаратов // Тезисы докладов І-й Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность. Иваново, 2005. с. 164-165.

16. И.В. Знаменская, С.С. Бердоносов, И.В. Мелихов. Агломерационное формирование порозных микрочастиц карбоната кальция при воздействии ультразвукового поля // Тезисы докладов 4-го международного междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синсргетика". Москва. 2005. с. 178-179.

17. Н.Б. Михеев, А.Н. Каменская, С.А. Кулюхин, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов, С.С. Бердоносов. Агрегирование наночастиц иодида цезия, формирующихся в пересыщенном паре в условиях радиационного поля // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Москва. 2006. с. 161-164.

18. Н.Б. Михсев, А.Н. Каменская, С.А. Кулюхин, В.А. Лавриков, И.В. Знаменская, И.В. Мелихов, С.С. Бердоносов. Влияние внешних полей на агрегацию наночастиц иодида цезия // Материалы IV Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация", Иваново. 2006. с. 100.

25

.

.

ç

Принято к исполнению 23/11/2006 Исполнено 24/11/2006

> Заказ № 1004 Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900 115230, Москва, Варшавское ш., 36 (495) 975-78-56 www.autoreferat.ru .