

УДК 544.726.2+544.726.3+661.183.123.2

Структура и ионообменные свойства органо-неорганических ионитов, содержащих наночастицы гидрофосфата циркония

Л.Н. Пономарева¹, Ю.С. Дзясько¹, Ю.П. Гомза², С.Д. Несин², Т.Е. Митченко³

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
32/34, пр. акад. Палладина, Киев, 03680, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

³Национальный технический университет Украины «КПИ»
37, пр. Победы, Киев, 03056, Украина

Органо-неорганические иониты синтезированы путем модифицирования сильнокислотной катионообменной смолы гидрофосфатом циркония и исследованы методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, а также малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Установлено, что в зависимости от способа синтеза они содержат либо неагрегированные наночастицы неорганической составляющей и их агрегаты, либо только агрегаты. Средний размер первичных наночастиц составляет 18–19 нм. Для ионита, содержащего только агрегаты наночастиц, при обессоливании комбинированного раствора найдено увеличение обменной емкости до проскока по Ni^{2+} в 1,5 раза по сравнению с немодифицированной смолой, а для ионита, включающего и неагрегированные наночастицы – уменьшение. Динамическая обменная емкость ионитов определяется составом неорганического компонента, а также структурой полимера.

Ключевые слова: ионообменные композиционные материалы, сильнокислотные ионообменные смолы, гидрофосфат циркония, малоугловая рентгенография, ионный обмен.

Введение.

Ионный обмен, как традиционный, так и электрохимически контролируемый, является самым распространенным методом извлечения и концентрирования неорганических компонентов из слабоминерализованных растворов [1, 2]. В настоящее время особое внимание уделяется созданию и исследованию гибридных органо-неорганических материалов, предназначенных для ионообменных процессов [3, 4]. Сочетание различных по природе веществ обеспечивает наличие у нанокомпозиционных материалов как гранулированных ионитов, так и мембран на их основе – комплекса определенных функциональных свойств: высокой обменной емкости, селективности к тем или иным ионам, термостабильности, значительной протонной проводимости и эластичности [5, 6]. Другим преимуществом органо-неорганических материалов, в отличие от полимерных, является их низкая склонность аккумулировать органические вещества и микроорганизмы, которые обычно содержатся в растворах [7, 8]. Композиты на основе катионообменных смол уже нашли применение в каталитических и электроката-

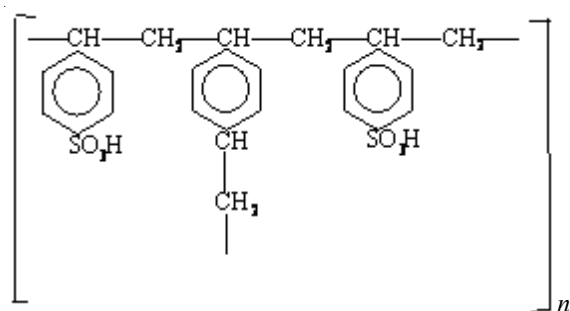
литических процессах, в частности для обескислороживания воды и жидких углеводородов [9].

Путем модифицирования полимерных ионитов гидратированными оксидами многовалентных металлов получены материалы, селективные к HPO_4^{2-} [10, 11], As (III) и As (VI) [11, 12], а также к катионам тяжелых металлов [11]. Известно, что неорганические иониты на основе кристаллической и аморфной модификаций гидрофосфата циркония (ГФЦ) проявляют избирательность по отношению к ионам d -металлов [13–15]. Это позволяет предположить возможность направленного формирования селективных свойств полимерных ионитов путем их модифицирования неорганической составляющей указанного типа. Данная работа посвящена синтезу и исследованию структуры и функциональных свойств композиционных материалов на основе сульфокислотной катионообменной смолы и фосфата циркония.

Экспериментальная часть.

В качестве полимерной основы (далее ПМ, образец 1) использовали сильнокислотную гелевую смолу

Dowex HCR-S (Dow Chemical), аналогом которой является ионит КУ-2-8. Химическая структура полимера представлена на схеме [16]:



Катионообменная способность указанных ионитов, содержащих ориентировочно 8 % сшивающего агента (дивинилбензола), обеспечивается за счет сильноокислотных групп $-\text{SO}_3\text{H}$. Исследуемый материал характеризовался следующими параметрами: размер воздушно-сухих гранул 0,5–1,0 мм; содержание воды 55 %; увеличение объема Н-формы при набухании 9,5 %; полная обменная емкость 4,6 моль·кг⁻¹ (2400 моль·м⁻³).

Образец 1 импрегнировали раствором ZrOCl_2 [17] (образец 2) или золев гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), приготовленным по методике [18] (образец 3), затем осаждали ГФЦ фосфорной кислотой аналогично [17]. Полученные материалы промывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата и высушивали при комнатной температуре.

Указанные процедуры осуществляли одно- (образец 3) или трехкратно (образец 2).

Слой ГФЦ, осажденный на внешней поверхности гранул, удаляли путем многократной ультразвуковой обработки с использованием диспергатора Vandelin при частоте 30 кГц. В качестве рабочей жидкости использовали деионизированную воду. Обработку прекращали, когда жидкость над ионитом оставалась прозрачной. Образцы высушивали при температуре 298 К в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

СЭМ-изображения разреза гранул получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol

JSM 6700 F. Предварительно на поверхность напыляли слой платины при давлении 3 Па при помощи установки Auto fine coater Jeol JFC-1600. Химический состав ГФЦ определяли также с использованием метода СЭМ. Для получения ТЭМ-изображений использовали трансмиссионный электронный микроскоп Jeol JEM 1230, иониты предварительно измельчали и подвергали ультразвуковой обработке как указано выше.

Изменение диаметра гранул после модифицирования и при набухании определяли путем измерения микрометром (30 частиц каждого образца), на основании полученных результатов рассчитывали объем сфер и определяли среднее значение диаметра.

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для воздушно-сухих образцов получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [19]. Съемку проводили в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,00°, что соответствует величинам волнового вектора (q) от 0,022 до 2,86 нм⁻¹ ($q = 4\pi\sin(\theta/\lambda)$, θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения, равная для медного анода 0,154 нм). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований с характеристическими размерами, определяемыми как $2\pi/q$ в диапазоне от 2 до 280 нм.

Предварительную обработку кривых малоуглового рассеяния проводили с использованием программы FFSAXS [20]. При этом использовали процедуры удаления паразитного рассеяния камерой, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки.

Полную обменную емкость (ПОЕ) определяли путем обработки ионитов раствором Na_2HPO_4 [16], растворы оттитровывали 0,01 М раствором HCl и рассчитывали концентрацию Na^+ в растворе до и после сорбции. Емкость до проскока по Ca^{2+} определяли в динамическом режиме: 0,01 М раствор CaCl_2 пропускали через колонку диаметром 0,8 см с постоянной скоростью 0,15 см³·с⁻¹. Фильтрат отбирали порциями по 20 см³ [21]. Содержание ионов на выходе из колонки

Таблица. Характеристика ионообменных материалов

*Данные приведены для насыпного слоя ионита.

**Сорбция из индивидуального раствора.

***Сорбция из комбинированного раствора.

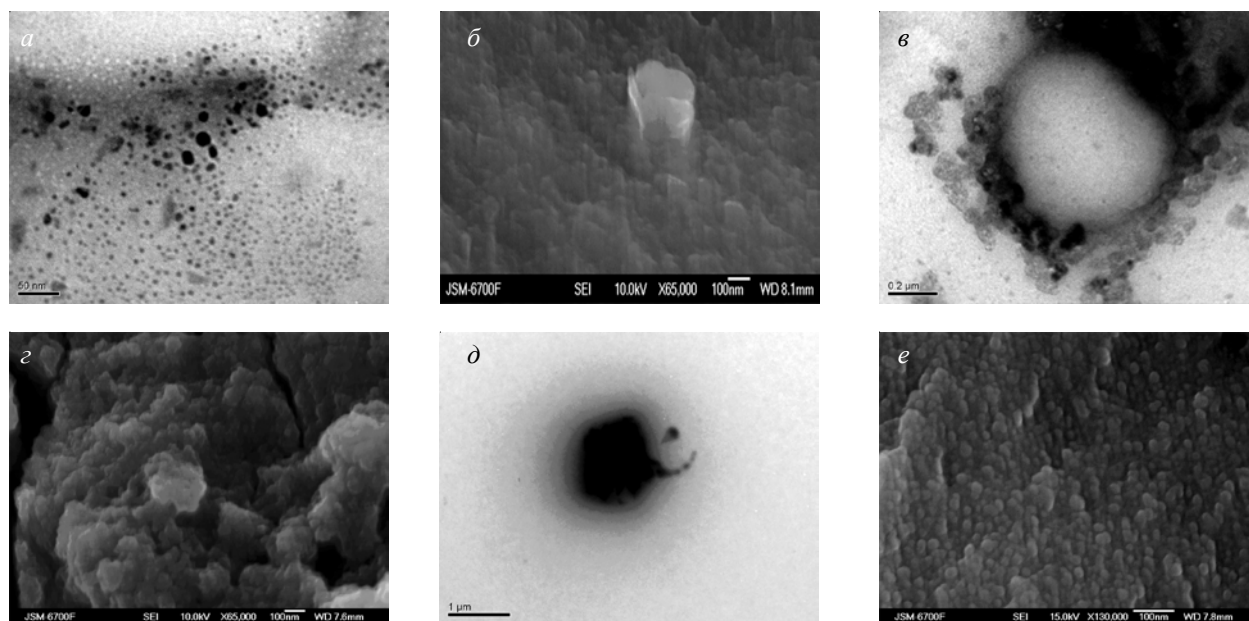


Рис. 1. ТЭМ (*a, в, з*) и СЭМ изображения (*б, д, е*) частиц ГФЦ, инкорпорированных в полимерную матрицу: образец 2 (*a–з*) и 3 (*б, з*). На микрофотографиях видны единичные наночастицы (*a*) и агрегаты (*б, в, д*), а также структура крупных агрегатов (*з, е*)

определяли атомно абсорбционным методом при помощи прибора Pye Unicam S9. Использовали фракцию $0,5 \div 0,8$ мм.

Исследовали также извлечение Ni^{2+} ($1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$) в динамических условиях из комбинированного раствора, приготовленного на водопроводной воде, содержащей $\text{Ca}^{2+} - 1,4$ и $\text{Mg}^{2+} - 0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Результаты исследования и их обсуждение.

Как было найдено, массовое содержание ГФЦ в модифицированных образцах примерно одинаковое (таблица). Тем не менее, для образца 3 найдено большее содержание Zr и P, а также более высокое мольное соотношение P:Zr. Набухаемость ионитов убывает в последовательности: образец 3 > образец 2 > образец 1. Полная обменная емкость на единицу объема убывает в обратной последовательности. Следует подчеркнуть, что несмотря на более высокое содержание фосфора в неорганической составляющей

образца 3, этот ионит характеризуется меньшей обменной емкостью по сравнению с образцом 2.

Данные ТЭМ-микроскопии свидетельствуют о том, что в фазе образца 2 наночастицы ГФЦ находятся в матрице ионита как в нативной форме (рис. 1*a*), так и в виде агрегатов (рис. 1*б–з*). Размер самых крупных неагрегированных глобулярных наночастиц составляет $4 \div 20$ нм. Достаточно гомогенное распределение наночастиц в фазе полимера позволяет отнести полученные иониты к нанокпозиционным [9]. Мелкие агрегаты (размером от 100 нм) представляют собой либо единичные частицы (рис. 1*б, в*), либо составные части более сложных образований кольцевидной формы, размер которых достигает нескольких микрон (рис. 1*в*). Найдены также агрегаты микронных размеров, состоящие из частиц с диаметром $\approx 20 \div 50$ нм.

В образце 3 наночастицы существуют только в

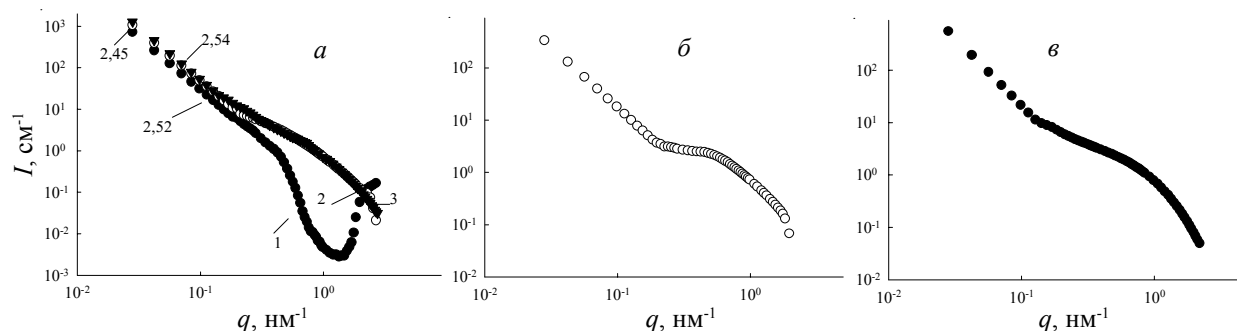


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы в двойных логарифмических координатах: *a* – экспериментальные данные (здесь нумерация кривых соответствует нумерации образцов, числа отвечают тангенсу угла наклона прямолинейных участков); *б, в* – рассчитанные данные для ГФЦ, осажденного в матрице из раствора и золя соответственно

агрегированной форме. Вне агрегатов микронного размера располагаются более мелкие размером от ≈ 50 нм (рис. 1д). Агрегаты образуются при осаждении ГФЦ из золя, который, как было установлено методом динамического светорассеяния, содержит преимущественно частицы диаметром 15 и 120 нм. СЭМ-изображение агрегата свидетельствует о том, что в полимере осаждаются более мелкие частицы размером $\approx 15 \div 30$ нм (рис. 1е). Сопоставление данных рис. 1б, г и е позволяет заключить, что агрегаты, полученные осаждением из золя, включают более мелкие наночастицы по сравнению с агрегатами, осажденными из раствора. Кроме того, для образца 3 найден более узкий интервал диаметра частиц, формирующих агрегаты.

Результаты исследований с использованием метода малоугловой дифрактометрии представлены на рис. 2 в двойных логарифмических координатах.

Кривая рассеяния образца 1 характеризуется наличием протяженного линейного участка зависимости $\log I - \log q$ с наклоном 2,54 в интервале значений $q = 0,03 \div 0,40$ см⁻¹ (рис. 2а), что соответствует пространственным размерам $2\pi/q = 16 \div 209$ нм.

То есть, область $16 \div 209$ нм отвечает упорядоченным участкам сухого полимера. Интервал $q = 0,4 \div 1,3$ нм⁻¹ ($5 \div 16$ нм), в котором происходит уменьшение интенсивности, следует отнести к наноразмерным неоднородностям – кластерам, формирующимся в процессе синтеза ионита [22–24]. В соответствии с нашими данными, полученными методом малоугловой дифрактометрии, максимальный радиус кластера в воздушно-сухом ионите должен составлять около 8 нм. В результате диполь-дипольного взаимодействия функциональные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$) объединяются в ассоциаты, не содержащие полимерных включений. Вследствие стерических препятствий число групп в ассоциате по разным оценкам не более 2 или 6–8. В результате взаимного притяжения диполей имеется сильная тенденция к объединению ассоциатов в более крупные структурные образования (кластеры). Возможность формирования кластеров зависит от целого ряда факторов, к которым относятся пластичность и степень сшивки полимерных цепей; концентрации функциональных групп; степени гидрофобного взаимодействия полимерных цепей друг с другом, наличия или отсутствия взаимодействия функциональных групп с полимерными цепями. В исходном воздушно-сухом полимере присутствуют и неоднородности микронного размера – дефекты структуры, которые не могут быть диагностированы методом малоугловой рентгенографии.

При набухании кластеры гидратируются и приобретают гелеобразную структуру, в которой, тем не менее, вода и полимер представляют собой отдельные фазы, что дает основания отнести кластеры к порам. Такие кластеры, по данным [22–24], соединены

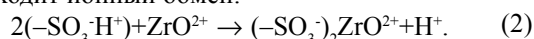
между собой каналами (до 2 нм), образующимися только при набухании. Функциональные группы локализованы в кластерах и каналах. В набухом ионите гелевые участки разделены межгелевыми промежутками, в которых сосредоточены гидрофобные участки полимерных цепей.

Ранее, с применением метода эталонной контактной порометрии, нами было показано, что радиус пор (r_1), отвечающих кластерам, в немодифицированном ионите *Dowex HCR-S* достигает 10 нм [25]. Объем кластера (V_1) в первом приближении можно представить как $1,33\pi r_1^3$. Содержание воды в кластерах составляет $\approx 20\%$ от общего влагосодержания. Поскольку увеличение объема при контакте ионита с водой составляет 66 %, вклад кластеров в набухаемость – 13 %. Иными словами, при набухании объем кластеров (V_2) возрастает в 1,13 раза. Таким образом, из соотношения:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (1)$$

можно определить радиус кластеров в воздушно-сухом ионите (r_2). Эта величина составляет 9,6 нм, что находится в хорошем соответствии с данными малоугловой дифрактометрии ($r_2 = 8$ нм).

При импрегнировании полимера раствором ZrOCl_2 происходит ионный обмен:



Противоионы ZrO^{2+} сосредотачиваются в кластерах и каналах, что предполагает осаждение наночастиц непосредственно в этих порах. Полимер выполняет функцию стабилизатора, препятствующего агрегации. Кроме того, раствор ZrOCl_2 заполняет межгелевые промежутки: агрегаты, очевидно, образуются за счет необменно поглощенного электролита. Парциальный молярный объем электролита (v) равен [26]:

$$v_{\text{ZrOCl}_2} = v_{\text{ZrO}^{2+}} + 2v_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

а содержание электролита в ионите лимитируется давлением набухания (p):

$$RT \ln \left[\frac{a_{\text{ZrO}^{2+}}}{a_{\text{ZrO}^{2+}}} \left(\frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} \right)^2 \right] = pv_{\text{ZrOCl}_2} \quad (4)$$

Здесь a и a – активность ионов в растворе и ионите; R – универсальная газовая константа; T – температура. Из уравнения (4) видно, что с уменьшением давления набухания содержание необменно сорбированного электролита в ионите уменьшается. В свою очередь, величина p определяется как [26]:

$$p = RT \frac{v_{\text{ZrO}(\bar{R})_2} \Phi_{\text{ZrO}(\bar{R})_2} \bar{m}_{\text{ZrO}(\bar{R})_2} M_w}{1000v_w} \quad (5)$$

Здесь: \bar{m} – моляльность; Φ – осмотический коэффициент; M – молекулярная масса; индекс W относится к воде, R – к фиксированному иону, пара $\text{ZrO}(\bar{R})_2$ отвечает фиксированным ионам и противоионам,

сорбированным по ионообменному механизму. Сопоставление уравнений (4) и (5) позволяет сделать вывод о том, что увеличение в фазе полимера концентрации ионов, сорбированных по ионообменному механизму, приводит к уменьшению концентрации неогенно поглощенного электролита.

При импрегнировании ионита золев гидратированного диоксида циркония наночастицы сосредотачиваются в межгелевых промежутках. В кислой среде поверхность наночастиц заряжена положительно за счет протонирования фиксированных групп $-\text{OH}$, заряд поверхности скомпенсирован противоионами Cl^- . Проникновение таких частиц в систему пор кластер-канал затруднено. Тем не менее, ионы HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , сорбирующиеся по неогенному механизму, сосредотачиваются преимущественно в межгелевых промежутках. Вследствие этого неорганическая составляющая образца 3 характеризуется большим содержанием фосфора по сравнению с образцом 2.

Примерно одинаковое содержание ГФЦ в полимере достигается путем трехкратного осаждения из раствора и однократного – из золя. Данный факт может быть связан с большим давлением набухания (уравнения 4 и 5), которое реализуется в первом случае, очевидно, в результате ионного обмена. Вследствие этого при импрегнировании ионита раствором в межгелевых промежутках аккумулируется меньшее количество неогенно сорбированного электролита, соответственно, при осаждении образуется меньшее количество ГФЦ. С другой стороны, аморфный продукт, образующийся при осаждении из золя, может содержать значительное количество фрагментов $=\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а при осаждении из раствора – фрагментов $=\text{ZrHPO}_4$. Косвенным подтверждением этого предположения является более высокое содержание фосфора в образце 3. Кроме того, меньшее содержание Zr и P в образце 2 по сравнению с образцом 3 может указывать на повышенное влагосодержание неорганической составляющей. Тем не менее, для окончательного подтверждения данной гипотезы необходимы дополнительные исследования.

Присутствие наночастиц ГФЦ в фазе полимера приводит к изменению кривых рассеяния рентгеновских лучей (рис. 2а). В области больших углов рассеяния кривые $I-q$ для образцов 2 и 3 демонстрируют значительно большую интенсивность и меньший наклон по сравнению с аналогичной кривой для образца 1. Данный факт обусловлен большей контрастностью наночастиц ГФЦ по сравнению с исходным полимером при высоких значениях волнового вектора. Вследствие этого, метод малоугловой дифрактометрии диагностирует не собственно полимер, а неорганическую составляющую. Такая диагностика возможна в интервале q от 1,3 (возрастание интенсивности с уменьшением волнового вектора для матрицы) до $0,5 \text{ nm}^{-1}$ (интенсивности для модифицированных

образцов и исходной смолы различаются на порядок). В диапазоне q от $0,5$ до $0,13 \text{ nm}^{-1}$ интенсивность кривых $\log I - \log q$ отличается незначительно, тем не менее, их различный наклон свидетельствует об усилении “мутности” композитного материала в интервале $16 \div 48 \text{ nm}$. Т.е., в полимере существуют области, обогащенные более рентгеноконтрастным неорганическим материалом: вероятно, это крупные наночастицы (образец 2), локализованные в кластерах соизмеримых размеров, или небольшие агрегаты (образец 3), располагающиеся вне кластеров. При $q < 0,5 \text{ nm}^{-1}$ кривые для трех образцов практически идентичны. Это указывает на то, что содержание агрегатов размером порядка 100 nm не превышает 2% масс., т.е. находится за пределами чувствительности метода. К сожалению, метод малоугловой дифрактометрии не позволяет оценить влияние агрегатов микронного размера на структуру полимера.

Значительные различия малоугловых кривых для композиционных материалов и исходного полимера дают возможность рассчитать кривую рассеяния для ГФЦ путем вычитания функции $I-q$ для матрицы из соответствующей функции, полученной для модифицированного образца. Результаты представлены на рис. 2б, в. На кривых проявляется участок изменения режима рассеяния (область перегиба), соответствующий вкладу Гинье. Анализ последнего позволяет определить средний размер наночастиц, инкорпорированных в полимер. Значения радиуса вращения таких частиц (R_g) определяли с использованием формулы Гинье [27]:

$$I = (\Delta\rho)^2 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right), \quad (6)$$

где: $\Delta\rho$ – разность электронных плотностей между частицей и ее окружением. Логарифмирование уравнения (6) приводит к:

$$\ln I = 2 \ln(\Delta\rho) - \frac{R_g^2 q^2}{3}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что значения R_g можно определить из наклона прямых, аппроксимирующих зависимость $\ln I$ от q^2 в пределах значений q , которые соответствуют участкам перегиба кривых (рис. 3). Для модифицированных образцов получены практически одинаковые значения диаметра наночастиц (18 и 19 nm для образцов 2 и 3 соответственно). В то же время данные электронной микроскопии указывают на больший размер наночастиц в агрегатах, осажденных из раствора. Данное противоречие обусловлено, очевидно, тем, что значительное различие интенсивности рассеяния для незаполненной матрицы и образца 2 обусловлено наночастицами не только в агрегатах, но и в кластерах.

Агрегаты и неагрегированные наночастицы могут растягивать полимер, следствием чего является зна-

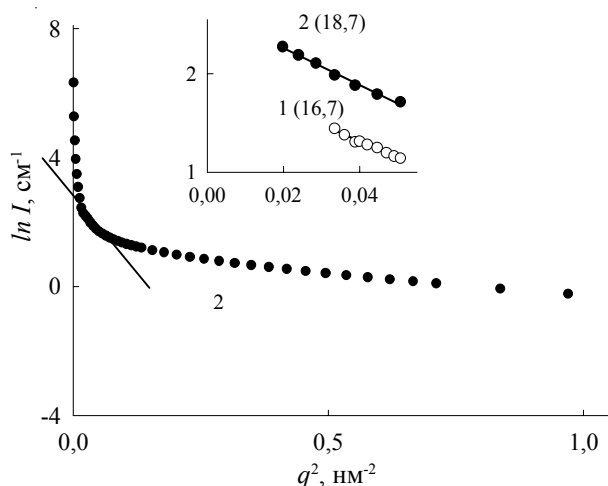


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма интенсивности рассеяния от квадрата волнового вектора. Данные представлены для ГФЦ, осажденного в матрице из золя. На врезке - прямолинейные участки указанных зависимостей, из тангенса угла наклона которых (числа в скобках) рассчитывали угол вращения. Образцы: 2 (1) и 3 (2)

чительное увеличение размера гранул воздушно-сухого композита по сравнению с немодифицированным ионитом. Для модифицированных образцов прирост объема составляет $\approx 200\%$, а прирост массы – только $\approx 25\%$. Растяжение полимера неизбежно приводит к увеличению расстояния между группами $-\text{SO}_3\text{H}$, что способствует достройке гидратных оболочек противоионов H^+ [26]. В результате набухаемость Н-форм модифицированных ионитов возрастает (таблица). Уменьшение полной обменной емкости на единицу массы ионита для модифицированных образцов может быть связано как со сдавливанием кластеров со стороны агрегатов, расположенных в межгелевых промежутках (образцы 2, 3), так и с блокированием пор, содержащих функциональные группы наночастицами ГФЦ (образец 2). В результате указанные поры не заполняются водой, и часть функциональных групп полимера не принимает участия в ионном обмене. Например, при уменьшении содержания полимера в ионите на 31,1 % (образец 3) следовало ожидать обменную емкость 3,05 ммоль \cdot г $^{-1}$ за счет групп $-\text{SO}_3\text{H}$. Тем не менее, этот ионит демонстрирует меньшую обменную емкость.

Уменьшение обменной емкости на единицу объема образцов 2 и 3 по сравнению с образцом 1 может быть обусловлено как указанными выше факторами, так и возрастанием набухаемости. Наибольшая емкость до проскока по Ca^{2+} найдена для исходной смолы, а наименьшая – для образца, содержащего только агрегаты (таблица). Это обусловлено некоторым снижением скорости обмена на модифицированных образцах. Скорость обмена определяется рядом факторов: концентрацией раствора, а также поглощенных ионов

и функциональных групп в ионите, зарядом ионов, их подвижностью в растворе и ионите, размером частиц и скоростью пропускания раствора [26]. При одинаковых гидродинамических условиях снижение емкости до проскока для органо-неорганических ионитов, вероятно, обусловлено как уменьшением объемной концентрации функциональных групп в ионите, так и снижением подвижности поглощенных ионов. Возможное уменьшение подвижности Ca^{2+} в фазе ионита может быть связано со специфическим взаимодействием ионов с фосфорнокислыми группами ГФЦ, а также с трансформацией структуры полимерной составляющей, а именно с исключением из обмена части мелких пор (кластеров и каналов) в результате сдавливания (образец 3) либо с сужением кластеров при осаждении в них наночастиц ГФЦ меньших размеров.

Известно, что сильнокислотные смолы сорбируют преимущественно Ca^{2+} из растворов, содержащих также и ионы d -металлов [26]. Уменьшение содержания полимерной составляющей в нанокompозитах и исключение из ионообменного процесса части функциональных групп полимера приводит к усилению влияния неорганической составляющей на ионный обмен. При деионизации комбинированного раствора найдено, что модифицированные образцы демонстрируют повышенную избирательность к Ni^{2+} по сравнению с исходной смолой (рис. 4) при обессоливании комбинированного раствора. Об этом свидетельствуют большие соотношения $A_{\text{Ni}}/(A_{\text{Ca}} + A_{\text{Mg}})$ (здесь A – обменная емкость). Наилучшей избирательностью характеризуется образец 3. При практически одинаковом среднем размере частиц неорганической составляющей величины поверхности ГФЦ в обоих образцах соизмеримы. Повышенная избирательность образца 3 к Ni^{2+} может быть объяснена большим содержанием фосфорнокислых групп: ионит характеризуется повышенным содержанием фосфора.

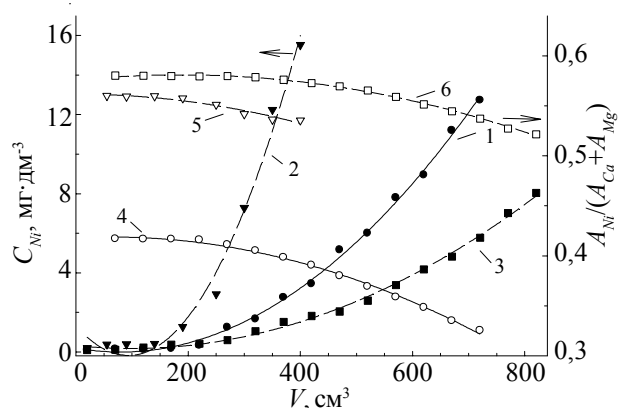


Рис. 4. Концентрация Ni^{2+} в растворе на выходе из колонки (1–3) и отношение обменной емкости по Ni^{2+} к суммарной обменной емкости по ионам жесткости (4–6). Образцы: 1 (1, 4), 2 (2, 5) и 3 (3, 6)

Емкость до проскока по Ni^{2+} возрастает в последовательности: образец 2 < образец 1 < образец 3. В такой же последовательности уменьшается наклон кривых, отражающих зависимость концентрации Ni^{2+} на выходе из колонки от объема пропущенного раствора. Таким образом, образец 3 демонстрирует более высокую скорость обмена $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ по сравнению с образцом 2, несмотря на то, что полная обменная емкость для этих образцов одинакова. В данном случае, наиболее высокая скорость обмена на образце 3 может быть связана с тем, что в этом ионите достигается наибольшая концентрация Ni^{2+} .

Выводы.

Путем осаждения ГФЦ в фазе сильнокислотной ионообменной смолы получены два типа органо-неорганических ионитов, один из которых содержит только агрегаты наночастиц, а другой – как единичные наночастицы, так и их агрегаты. Состояние неорганической составляющей в полимере определяется условиями синтеза: формирование неагрегированных наночастиц предполагает предварительный ионный обмен $\text{ZrO}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$. Агрегаты наночастиц образуются, в основном, при осаждении необменно сорбированных ионов ZrO^{2+} а также золя гидратированного диоксида циркония. С применением методов электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния оценены размеры первичных наночастиц, для образца, содержащего неагрегированные наночастицы, найдено, что их размер сопоставим с размерами кластеров полимера. Таким образом, кластеры выполняют функцию стабилизатора наночастиц. Агрегаты сосредоточены в межгелевых промежутках. Поры ионита выполняют функцию нано- и микроакторов: в порах, содержащих функциональные

группы, образуется ГФЦ с меньшим содержанием фосфора, а в межгелевых промежутках – с большим. В результате, наиболее высокая избирательность к Ni^{2+} найдена для образца 3, содержащего ГФЦ с молярным соотношением P:Zr, равным 1,9:1,0.

Несмотря на то, что модифицированные иониты характеризуются меньшей полной обменной емкостью по сравнению с исходной смолой, для этих образцов найдена большая избирательность к Ni^{2+} . Это обусловлено определяющим влиянием ГФЦ на ионообменные свойства: склонностью фосфорнокислых групп к комплексообразованию [13] с одной стороны и частичным исключением сильнокислотных групп полимера из ионного обмена – с другой. Наибольшая степень извлечения Ni^{2+} из комбинированного раствора, содержащего ионы жесткости, была найдена для образца, содержащего только агрегаты ГФЦ. Данный факт может быть объяснен повышенным содержанием фосфорнокислых групп в неорганическом ионите, который формируется в межгелевых промежутках.

Учитывая доступность и невысокую стоимость исходных компонентов для получения разработанных ионитов, их повышенную избирательность к Ni^{2+} , полученные материалы могут быть рекомендованы для водоподготовки: для традиционного ионообменного, а также электрохимически стимулированного извлечения этих ионов из сточных вод. Направленное формирование селективности органо-неорганических ионитов по отношению к тем или иным ионам является предметом дальнейших исследований. Темой дальнейших исследований является также применение аналогичных материалов в виде мембран для низкотемпературных топливных элементов.

Литература

1. Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G. // J. Coll. & Interface Sci. - 2005. – **282**, N 1. - P. 20-25.
2. Bergmann M.E.H., Iourtchouk T., Rittel A. // Electrochim. Acta. - 2009. - **54**, № 9. - P. 2417-2424.
3. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // Desalination. - 2004. - V. 162. - P. 179-189.
4. Alvarado L., Ramirez A., Rodriguez-Torres I. // Desalination. - 2009. - **249**, N 1. - P. 423-428.
5. Hybrid materials; synthesis, characterization, and applications. Ed. by Guido Kickelbick. - New York: Wiley-VCH, 2007. - 498 p.
6. Alberti G., Casciola M., Capitani D., Donnadio A., Narducci R., Pica M., Sganappa M. // Electrochimica Acta. - 2007. - **52**, N 28. - P. 8125-8132.
7. Luo M.-L., Zhao J.-Q., Tang W., Pu C.-S. // Appl. Surf. Sci. – 2005. – **249**, N 1-4. – P. 76-84.
8. Yang Y., Zhang H., Wang P., Zheng Q., Li J. // J. Membr. Sci. – 2007. – **288**, N 1-2. – P. 231-238
9. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В. Нанокмозиты металл-ионообменник. – М.: Наука, 2009. – 391 с.
10. Blaney L.M., Cinar S., SenGupta A.K. // Water Research. – 2007. – **41**, N 7. – P. 1603 - 1613.
11. Sarkar S., Chatterjee P.K., Cumbal L.H., SenGupta A.K. // Chem.Eng. J. – 2011. – **166**, N 3. – P. 923 - 931.
12. Chatterjee P.K., SenGupta A.K. // Solv. Extr. Ion Exchange. – 2011. – **29**, N 3. – P. 398 - 420.
13. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C., Pan B.J., Zhang W.M., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. // J. Hazardous Mater. – 2008. – **152**, N 2. – P. 469 - 475.
14. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 7. – С. 641-660.
15. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. – 2005. – **78**, № 3. – С. 418-424.
16. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях. Ч. 1. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
17. Беляков В.Н., Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С.,

- Митченко Т.Е.* // Докл. НАН Украины. – 2011. – № 3. – С. 134-140
18. *Dzyazko Yu. S., Mahmoud A., Lapique F., Belyakov V.N.* // J. Appl. Electrochem. – 2007. – **37**, N 2. – P. 209-217.
19. *Kravchuk K.V., Gomza Yu.P., Pashkova O.V., V'yunov O.I., Nesin S.D., Belous A.G.* // J. Non-crystalline Solids. – 2009. – V. 355. – P. 2557-2561.
20. *Vonk C.G.*, FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data (Geieen: DSM: 1974).
21. ГОСТ 20255.2–89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 14 с.
22. *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В.* // Российские нанотехнологии. – 2009. – **4**, № 3–4. – С. 33-53
23. *Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H.* // Polymer. – 2010. – **51**, N. 6. – P. 1457-1464.
24. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 388 с.
25. *Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е.* // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**, № 6. – С. 1019–1025
26. *Helfferich F.* Ion Exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
27. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1982. – 296с.
- Поступила в редакцию 23 мая 2012 г.*

Структура та іонообмінні властивості органо-неорганічних іонітів, що містять наночастинки гідрофосфату цирконію

Л.М. Пономарьова¹, Ю.С. Дзязько¹, Ю.П. Гомза², С.Д. Несін², Т.Є. Мітченко³

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
32/34, пр. акад. Паладіна, Київ, 03680, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

³Національний технічний університет України «КПІ»
37, пр. Перемоги, Київ, 03056, Україна

Органо-неорганічні іоніти синтезовані шляхом модифікування сильнокислотної катіонообмінної смоли гідрофосфатом цирконію та досліджені методами скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, а також малокутового розсіювання рентгенівських променів. Встановлено, що залежно від способу синтезу вони містять або неагреговані наночастинки неорганічної складової та їх агрегати, або тільки агрегати. Середній розмір первинних наночастинок оцінено як 18–19 нм. Для іоніту, який містить тільки агрегати наночастинок, при знесоленні комбінованого розчину знайдено збільшення обмінної ємності до просоку за Ni²⁺ у 1,5 раза в порівнянні з немодифікованою смолою, а для іоніту, що включає й неагреговані наночастинки – зменшення. Динамічна обмінна ємність іонітів визначається складом неорганічного компонента, а також структурою полімеру.

Ключові слова: іонообмінні композиційні матеріали, сильнокислотні іонообмінні смоли, гідрофосфат цирконію, малокутова рентгенографія, іонний обмін.

Structure and ion-exchange properties of organic-inorganic ion-exchangers containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate

L.N. Ponomareva¹, Yu.S. Dzyazko¹, Yu.P. Gomza², S.D. Nesin², T.E. Mitchenko³

¹V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry NAS of Ukraine
32/34, acad. Palladin ave., Kyiv, 03680, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

³National Technical University of Ukraine “KPI”
37, ave. Peremogy, Kyiv, 03056, Ukraine

Organic-inorganic ion-exchangers have been obtained by means of modification of strongly acidic ion-exchange resin with zirconium hydrophosphate. The materials were investigated with methods of scanning and transmission electron microscopy as well as small angle X-ray scattering. It was shown that the ion-exchangers contain non-aggregated nanoparticles of inorganic constituent and their aggregates or only aggregates. Average size of the primary nanoparticles has been estimated as 18–19 nm. In the case of ion-exchanger, which contains only aggregates, an increase of break-through capacity of Ni²⁺ species in 1,5 times comparing with non-modified resin has been found during desalination of combining solution. The ion-exchanger, which includes also non-aggregated nanoparticles, demonstrates a decrease of break-through capacity. Dynamic ion-exchange capacity of the samples is determined by composition of the inorganic constituent and structure of the polymer.

Key words: ion-exchange composite materials, strongly-acidic ion-exchange resins, zirconium hydrophosphate, small angle X-ray scattering, ion exchange.