



УДК 544.726+661.183.123.2

© 2011

Член-корреспондент НАН України В. Н. Беляков, Л. Н. Пономарева,  
Ю. С. Дзязько, Т. Е. Митченко

### Катионообменная способность наноматериалов, включающих катионообменную смолу и гидрофосфат циркония

*Встановлено, що модифікація сильнокислотної катионообмінної смоли наночастинками ГФЦ призводить до синергізму іонообмінних властивостей. Наноконпозиційні іоніти, як показано на прикладі обміну  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ , проявляють підвищену сорбційну спорідненість до іонів *d*-металів, що зумовлено впливом матриці полімерного іоніту та неорганічної складової. Найкращі характеристики отримано для матеріалів, які містять сферичні частинки ГФЦ діаметром  $(1,4-1,7) \cdot 10^{-8}$  м, структура агрегатів яких є найбільш пухкою.*

Ионообменные методы традиционно используют для очистки воды от нежелательных неорганических примесей в различных отраслях химического производства. Целесообразность использования того или иного ионита в каждом отдельном случае определяется его химической и механической стабильностью, селективностью и обменной емкостью [1, 2]. Органико-неорганические гибридные наноконпозиции — современный перспективный класс ионообменных материалов с улучшенными характеристиками [3]. Полимерная составляющая конпозиции обеспечивает высокую скорость обмена, а неорганическая составляющая конпозиции — селективность по отношению к тем или иным ионам [4]. Тем не менее вопрос о взаимосвязи между соотношением органической и неорганической составляющих в наноконпозициях и их ионообменными свойствами остается открытым. Влияние неорганического компонента на ионообменные свойства конпозиционных материалов на основе ионообменных смол оценивается авторами настоящего сообщения. В качестве объектов исследования были выбраны сильнокислотная гелевая катионообменная смола (далее КС) Dowex HCR-S (Dow Chemical) и неорганический катионообменник — гидрофосфат Zr(IV) аморфной модификации (ГФЦ). Выбор ионообменной смолы продиктован тем, что материалы указанного типа широко используются в ионообменных процессах [2, 5]. В то же время ГФЦ проявляет повышенную избирательность по отношению к ионам *d*-металлов [6, 7].

**Експериментальна частина.** Наноконпозиції були отримані при поетапному введенні неорганічного компонента в полімерну матрицю. Синтез включав імпрегнацію

смолы раствором 1 моль/л  $ZrOCl_2$  в течение 24 ч при 298–299 К, дальнейшую обработку раствором 1 моль/л  $H_3PO_4$ , промывку деионизированной водой до нейтральной реакции элюата и высушивание при 330 К до постоянной массы. Процедуру введения неорганического компонента в ионит проводили многократно: маркировка полученных образцов соответствует циклу синтеза ( $n$ ). Каждую серию экспериментов повторяли трижды.

Кажущуюся плотность ( $\rho_k$ ) композиционных материалов определяли по оригинальной методике. Измеряли диаметр каждой из 30 сухих гранул, рассчитывали среднюю величину ( $\bar{d}$ ), находили суммарную массу частиц ( $m$ ) и оценивали значение  $\rho_k$  как  $6m/(\pi\bar{d}^3)$ . Аналогичным образом определяли  $\rho_k$  ионитов, набухших в воде, рассчитывали коэффициент набухания ( $\beta$ ) как соотношение объемов набухшего и сухого ионита. Истинную плотность ( $\rho_n$ ) определяли пикнометрическим методом [8]; удельную поверхность ГФЦ — методом тепловой десорбции азота.

Изучали ионный обмен  $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ , поскольку аморфный ГФЦ проявляет высокое сорбционное сродство именно к катионам  $Cu^{2+}$  [7]. Исследование проводили в статических условиях при соотношении масс твердой и жидкой фаз 1 : 50, после чего ионит отделяли от раствора, промывали деионизированной водой и обрабатывали 1 моль/л раствором  $H_2SO_4$ . Элюат анализировали атомно-абсорбционным методом.

**Результаты и обсуждение.** При импрегнировании смолы раствором  $ZrOCl_2$  противоионы  $ZrO^{2+}$  сорбировались КС не только по ионообменному, но и по доннановскому механизму: избыток противоионов компенсировался  $ко$ -ионами  $Cl^-$  [1]. Под действием  $H_3PO_4$  ГФЦ осаждался в фазе ионита. Композиционные иониты — прозрачные гранулы: цвет исходной смолы при модифицировании не изменялся. От одного цикла синтеза к другому масса сухого ионита возрастала (табл. 1), а зависимость  $\beta - n$  демонстрирует максимум при  $n = 3$  (рис. 1).

Пористость ГФЦ в фазе КС определяли следующим образом. Истинную плотность набухшего нанокompозита рассчитывали как

$$\rho_{и,нк} = \frac{m_o + m_n}{V_o + V_n} = \frac{m_{нк}}{\beta V'_{нк}}, \quad (1)$$

где нижние индексы отвечают соответственно нанокompозиту, органической и неорганической составляющим, а верхний индекс (штрих) указывает на то, что объем воздушно-сухого материала включает поры; величины  $V_o$  и  $V_n$  не учитывают объем пор. Величину  $\rho_{и,н}$  находили по формуле:

$$\rho_{и,н} = \frac{\rho_{и,нк} \beta V'_{нк}}{V'_н}. \quad (2)$$

Значение  $V'_н$  соответствует приросту объема воздушно-сухих нанокompозитов по сравнению с исходной смолой. С учетом этого значения, а также увеличения массы ( $\Delta m$ ) определяли кажущуюся плотность неорганического ионита ( $\rho_{к,н}$ ) в фазе КС, пористость ( $\varepsilon$ ) как  $\varepsilon = 1 - (\rho_{к,н}/\rho_{и,н})$  и оценивали параметры его структуры с использованием глобулярной модели [9], которая обычно применяется для моделирования структуры ксерогелей. Правильность использования этой модели подтверждена данными электронной микроскопии: на поперечном разрезе гранул КС видны как частицы неорганической составляющей микронного размера, форма которых близка к сферической (рис. 2, а), так и единичные частицы размером порядка  $10^{-8}$  м (рис. 2, б). Исследования гранулированного ГФЦ показали, что

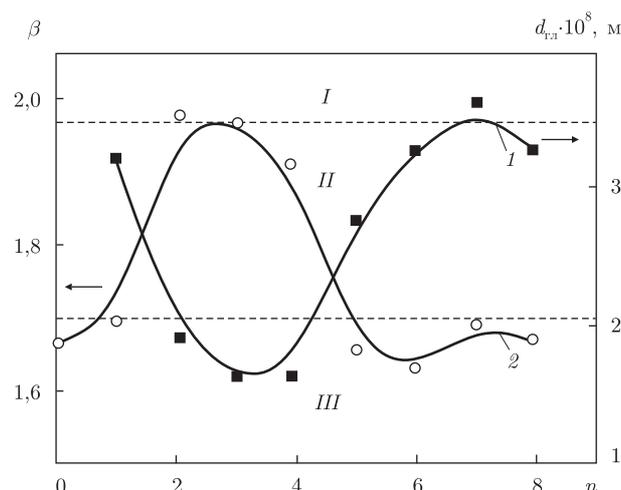


Рис. 1. Зависимости коэффициента набухания нанокompозита (1) и диаметра структурoобразующих частиц ГФЦ в полимерной матрице (2) от цикла введения неорганического компонента. Области (римские цифры) соответствуют упаковке глобул: I — кубической объемноцентрированной; II — простой кубической; III — тетраэдрической

материал представляет собой сложные агрегаты, состоящие из мельчайших наноразмерных частиц, диаметр которых может быть оценен теоретически.

Согласно глобулярной модели, твердая фаза — это совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц. Промежутки между ними образуют систему пор с чере-

Таблица 1. Параметры пористой структуры ГФЦ, инкорпорированного в полимерную матрицу, и ионообменные свойства нанокompозитов

Образец	$\Delta m$	$\varepsilon_{\text{ГФЦ}}, \%$	$d \cdot 10^{-8}, \text{ м}$		$A_{\text{Cu}} \cdot 10^3$ моль · кг <sup>-1</sup> *	$A_{\text{Cu}} \cdot 10^3$ моль · кг <sup>-1</sup> **	$A_{\text{Ca}} \cdot 10^3$ моль · кг <sup>-1</sup> **
			диаметр горл пор	диаметр полостей пор			
КС	—	—	—	—	2,34	2,31	13,59
1	0,23	55,74	1,32	3,19	$2,23 \pm 0,05$ (2,28)	$2,20 \pm 0,07$ (2,13)	$10,36 \pm 0,13$ (11,89)
2	0,51	43,86	1,71	1,87	$2,45 \pm 0,22$ (2,23)	$2,42 \pm 0,33$ (2,09)	$6,22 \pm 0,51$ (10,53)
3	0,54	45,91	1,62	1,77	$2,10 \pm 0,13$ (2,23)	$2,15 \pm 0,06$ (2,09)	$0,52 \pm 0,39$ (10,42)
4	0,56	47,71	1,31	1,44	$3,17 \pm 0,25$ (2,22)	$3,07 \pm 0,98$ (2,09)	$3,68 \pm 0,46$ (10,34)
5	0,57	60,69	1,14	2,01	$2,29 \pm 0,07$ (2,22)	$2,28 \pm 0,20$ (2,08)	$4,49 \pm 0,42$ (10,31)
6	0,58	65,61	1,35	2,38	$2,13 \pm 0,09$ (2,22)	$2,11 \pm 0,03$ (2,08)	$7,37 \pm 0,39$ (10,27)
7	0,59	58,61	7,82	1,01	$2,17 \pm 0,05$ (2,22)	$2,26 \pm 0,17$ (2,09)	$6,29 \pm 0,41$ (10,23)
8	0,63	59,81	1,28	2,27	$1,75 \pm 0,46$ (2,21)	$1,81 \pm 0,27$ (2,08)	$2,49 \pm 0,36$ (10,09)
ГФЦ	—	—	—	—	2,00	3,22	4,56

\* Сорбция из индивидуальных растворов, содержащих  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CuCl}_2$ ; \*\* сорбция из комбинированных растворов, содержащих  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CuCl}_2$  и  $1,0 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \text{ CaCl}_2$ .

В скобках указаны значения сорбционной емкости, рассчитанные теоретически.

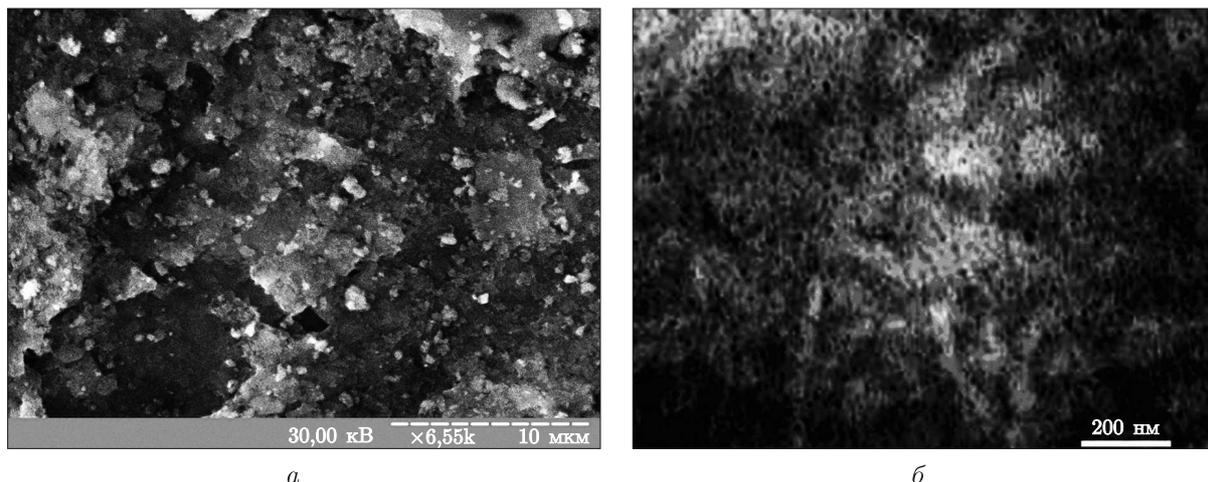


Рис. 2. Электронные микрофотографии поперечного разреза гранулы третьего нанокompозита, полученные методом сканирующей микроскопии (а) и методом просвечивающей микроскопии (б)

дующимися расширениями (полостями) и сужениями (горлами пор). В каждую полость ( $d_{п.пор}$ ) входят несколько горл пор ( $d_{г.пор}$ ) из соседних расширений (см. табл. 1). Параметрами глобулярной модели выбраны: диаметр глобул ( $d_{гл} = 6/(\rho_n S)$ ), упаковка частиц (находится по интерполяционной зависимости величины  $1-\varepsilon$  [9]), а также диаметры горл и полостей пор (определяются по интерполяционным зависимостям числа касаний). При расчетах диаметра глобул неорганической составляющей в матрице исходили из того, что удельная поверхность гранулированного ГФЦ составляет  $98 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Для образцов, полученных путем 1–4-кратного введения неорганического ионита, диаметр частиц, образующих агрегаты в фазе КС, уменьшается от  $3,2 \cdot 10^{-8}$  до  $1,4 \cdot 10^{-8}$  м, при этом происходит переход от простой кубической упаковки к тетраэдрической (см. рис. 1). Последующее введение ГФЦ приводит к возрастанию величины  $d_{гл}$  и к уплотнению частиц.

Зависимости коэффициента набухания и диаметра частиц от цикла введения неорганической составляющей носят антибатный характер: максимальные значения  $\beta$  наблюдаются для образцов с наиболее рыхлой структурой ГФЦ ( $n = 2-4$ ). Полученные результаты можно объяснить с учетом того, что пористая структура набухших ионообменных смол включает микро-, мезо- и макропоры [10]. Вероятно, при первоначальном введении ГФЦ в матрицу ( $n = 1-2$ ) частицы неорганического ионита осаждаются как в макропорах (в виде агрегатов), так и в мезопорах (в виде неагрегированных частиц), что подтверждается данными электронной микроскопии. Введение неорганического компонента в фазу КС приводит к “растягиванию” полимера и соответственно к увеличению набухаемости. При этом, очевидно, происходит экранирование сильнокислотных групп КС неорганическими частицами, что обуславливает ухудшение сорбции  $\text{ZrO}^{2+}$ . Результатом снижения содержания этих катионов в полимерном ионите является уменьшение размера осаждаемых частиц ГФЦ и формирование рыхлых агрегатов в макропорах. При последующем введении неорганической составляющей отмечается укрупнение структурообразующих частиц и одновременное уплотнение агрегатов. В этом случае осаждение, вероятно, происходит в основном в макропорах, при этом ранее введенные частицы ГФЦ выполняют функцию коллекторов (рис. 3). Подтверждением этому является незначительный прирост массы нанокompозитов 4–8, а также уменьшение набухаемости ( $n > 2$ ), обусловленное заполнением пор матри-

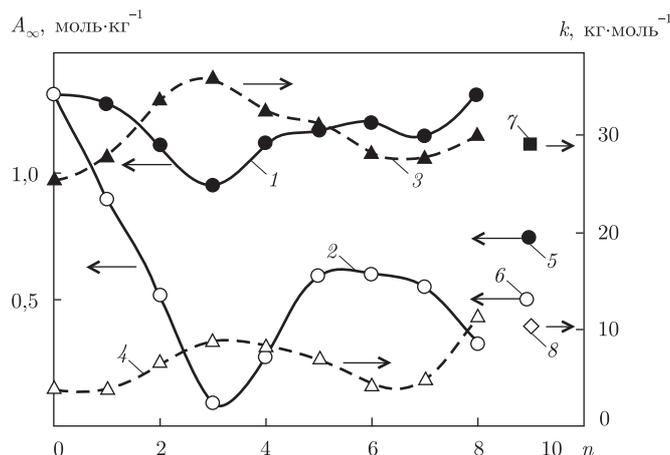


Рис. 3. Параметры уравнения Лэнгмюра как функции количества циклов последовательного введения ГФЦ в полимерную матрицу:  $A_\infty$  (1, 2, 5, 6);  $k$  (3, 4, 7, 8) для  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 3, 5, 7) и  $\text{Ca}^{2+}$  (2, 4, 6, 8)

цы неорганической составляющей, и соответственно снижением содержания воды в КС, результатом чего является понижение осмотического давления. С уменьшением содержания воды в ионите снижается содержание необменно сорбированных ионов  $\text{ZrO}^{2+}$  в ходе 8 цикла синтеза, следствием чего является образование агрегатов ГФЦ, более рыхлых по сравнению с образцом 7. Некоторое увеличение набухаемости для образцов 7 и 8 по сравнению с 6 обусловлено расширением полимерной матрицы вследствие укрупнения агрегатов в макропорах. ГФЦ, инкорпорированный в КС, характеризуется мезопористой структурой (см. табл. 1).

Структура нанокompозита влияет на его ионообменные свойства: для образцов 1–5, ионообменная емкость ( $A$ ) по  $\text{Cu}^{2+}$  превышает теоретические значения, рассчитанные как  $(A_{\text{КС}} + A_{\text{ГФЦ}}\Delta m)/(1 + \Delta m)$ , что обусловлено влиянием инкорпорированных частиц ионита на набухаемость КС. Увеличение осмотического давления в гранулах нанокompозита способствует вовлечению в ионный обмен функциональных групп, локализованных в микропорах матрицы, которые в случае немодифицированной КС остаются нераскрытыми.

Установлено, что изотермы ионного обмена  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$  описываются уравнением Лэнгмюра [11], константы которого ( $A_\infty$  — предельно возможное значение обменной емкости при полном заполнении активных центров поверхности и  $k$  — константа, отражающая энергию взаимодействия сорбата с поверхностью) приведены на рис. 3 как функции номера цикла введения ГФЦ. Для слабокислотного неорганического ионита найдены меньшие значения  $A_\infty$  по сравнению с КС, но величины  $A_{\text{Cu},\infty}$  и  $A_{\text{Ca},\infty}$  для КС весьма близки, а для ГФЦ — различаются значительно, при этом  $A_{\text{Cu},\infty} > A_{\text{Ca},\infty}$ . Полученные результаты согласуются с литературными данными [12–14]: избирательность неорганических фосфорнокислых ионитов к ионам  $d$ -металлов трактуется с позиции гидролиза ионов непосредственно в фазе ионита [12] либо комплексообразования [13, 14]. Зависимости  $A_{\text{Cu},\infty} - n$  и  $A_{\text{Ca},\infty} - n$  носят симбатный ( $n = 1-7$ ) и антибатный ( $n = 7-8$ ) характер, при этом разности  $A_{\text{Cu},\infty} - A_{\text{Ca},\infty}$  практически для всех нанокompозитов превышают таковые для индивидуальных ионитов, что, очевидно, обусловлено влиянием ГФЦ на пористую структуру набухшей КС. Наибольшую избирательность к  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  демонстрируют образцы 2 и 3, размер структурообразующих частиц ГФЦ для которых — наименьший.

Для этих образцов найдено также наибольшее соотношение величин  $A_{\text{Cu},\infty}/A_{\text{Ca},\infty}$  в случае сорбции из комбинированного раствора. Синергизм проявляется и при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора, содержащего избыток  $\text{Ca}^{2+}$  практически во всех случаях, при этом для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  этот эффект выражен более сильно, чем для  $\text{Ca}^{2+}$ .

Модифицирование сильнокислотной катионообменной смолы наночастицами ГФЦ приводит к синергизму ионообменных свойств. На примере обмена  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$  показано, что нанокпозиционные иониты проявляют повышенное сорбционное сродство к ионам *d*-металлов, что обусловлено влиянием как матрицы полимерного ионита, так и неорганической составляющей. Наилучшие характеристики получены для материалов, содержащих сферические частицы ГФЦ диаметром  $(1,4-1,7) \cdot 10^{-8}$  м, структура агрегатов которых наиболее рыхлая. При этом, оценивая размер частиц неорганического компонента по глобулярной модели с учетом денсиметрических или порометрических измерений, можно контролировать процесс синтеза нанокпозитивов. Тенденция к укрупнению наночастиц указывает на нецелесообразность дальнейшего введения неорганического компонента.

1. *Helfferich F.* Ion Exchange. – New York: Dover, 1995. – 836 p.
2. *Долгоносков А. М., Сенявин М. М., Волощук И. Н.* Ионный обмен и ионная хроматография. – Москва: Наука, 1993. – 222 с.
3. *Loureiro J. M., Kartel M. T.* Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications. – Berlin: Springer, 2006. – 370 p.
4. *Sengupta S., SenGupta A. K.* Chelating ion-exchangers embedded in PTFE for decontamination of heavy-metal-laden sludges and soils // *Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 2001. – **191**. – P. 79–95.
5. *Dzyazko Y. S.* Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization // *Desalination.* – 2006. – **198**. – P. 47–55.
6. *Ярославцев А. Б.* Ионный обмен на неорганических сорбентах // *Успехи химии.* – 1997. – **66**, № 7. – С. 641–659.
7. *Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F.* Ion-exchange properties and mobility of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers // *Separ. and Purif. Technol.* – 2005. – **45**, No 2. – P. 141–146.
8. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. Т. 1. – Москва: Мир, 1985. – 264 с.
9. *Карнаузов А. П.* Глобулярная модель пористых тел корпускулярного строения // *Кинетика и катализ.* – 1971. – **12**, № 6. – С. 1025–1033.
10. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. – Москва: Наука, 1996. – 390 с.
11. *Вуюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1975. – 512 с.
12. *Ласкорин Б. Н., Голдобина В. А., Копанев А. М.* Сорбция ионов цветных металлов и железа неорганическими ионитами на основе фосфата циркония // *Изв. вузов. Цветн. металлургия.* – 1973. – **16**, № 11. – С. 22–24.
13. *Бортун А. И., Квашенко А. П.* Комплексообразование при сорбции ионов Cu, Co, Zn аморфными фосфатами титана и циркония // *Журн. прикл. химии.* – 1990. – **64**, № 7. – С. 1963–1966.
14. *Тарасович Ю. И., Климова Г. М.* Комплексообразующие сорбенты на основе дисперсных материалов для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // *Теорет. и эксперим. химия* – 1999. – **35**, № 3. – С. 167–170.

*Институт общей и неорганической химии  
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев  
НТУ Украины “Киевский политехнический  
институт”, Киев*

*Поступило в редакцию 26.07.2010*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. N. Belyakov, L. N. Ponomarova, Yu. S. Dzyazko, T. E. Mitchenko**

### **Cation exchange abilities of nanocomposites based on ion exchange resin and zirconium hydrophosphate**

*A modification of cation-exchange resin with nanoparticles of zirconium hydrophosphate leads to the synergism of ion-exchange properties. The exchange of  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$  shows that the nanocomposite ion exchangers demonstrate a high affinity to d-metal ions due to the polymer matrix, as well as to the inorganic component. The best characteristics are obtained for materials containing spherical particles of zirconium hydrophosphate with a diameter of  $(1.4-1.7) \cdot 10^{-8}$  m, these aggregates being the most porous.*