

Супруненко К. С.,  
Квитка А. А.,  
Куделко Е. О.,  
Дзязько Ю. С.,  
Руденко А. С.

## УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ

*Органо-неорганические иониты получены путем осаждения гидратированных оксидов Zr(IV), Fe(III), Al(III) из хлоридных растворов аммиаком в полимерной анионообменной матрице. Установлена зависимость размера и агрегированности частиц от вязкости осадителя и температуры осаждения. Лимитирующей стадией является диффузия наночастиц в полимере. Результатом замедления их потока является формирование многоуровневых структур.*

**Ключевые слова:** органо-неорганические иониты, гидратированные оксиды металлов, наночастицы, фракталы.

### 1. Введение

Преимуществом органо-неорганических ионитов перед полимерными является их избирательность по отношению к ионам токсичных металлов, а также устойчивость к аккумуляции органических веществ и микроорганизмов [1–6]. Такие материалы требуют значительно меньшего объема реагентов для регенерации. Малый размер частиц неорганической составляющей, инкорпорированной в полимерную матрицу, обуславливает высокую скорость ионного обмена [7] по сравнению с неорганическими ионитами [8]. Особенности пористой структуры ионообменных полимеров обуславливают осаждение неорганической составляющей в виде агрегированных наночастиц, размер которых составляет 4–20 нм [4, 5], агрегатов (до 200 нм) [4–6] и агломератов (несколько микрон) [5, 6]. Следовательно, для достижения необходимых кинетических параметров ионного обмена важной задачей является уменьшение размера инкорпорированных частиц. К настоящему времени известны лишь некоторые эмпирические подходы регулирования размера частиц при модифицировании ионообменных полимеров: контроль концентрации растворов, предварительная обработка матрицы и тому подобное. Сведения о теоретическом подходе к решению этой проблемы в литературе отсутствуют.

### 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Среди неорганических ионитов, которые могут быть использованы в качестве модификаторов ионообменных смол, особое место занимают гидратированные оксиды многовалентных металлов. Это, пожалуй, единственный класс неорганических синтетических материалов, проявляющих при определенных условиях анионообменные свойства [9]. В случае композитов, содержащих эти иониты, направленное влияние на формирование частиц того или иного размера либо уровня организации представ-

ляется особенно важным. Такие частицы представляют собой ядро, состав которых близок к составу дегидратированных оксидов, а на поверхности и вблизи нее локализованы функциональные –ОН группы, с которыми ассоциированы молекулы воды посредством водородных связей. Именно эти группы обуславливают сорбционную активность ионитов. Иными словами, уменьшение размера частиц способствует усилению сорбционной активности модификатора и, соответственно, композита.

Для регулирования размеров инкорпорированных частиц непосредственно в ходе модифицирования необходимо установить механизм их образования. Весьма информативным в этом отношении является фрактальный анализ [10]. Как правило, для такого анализа используют методы малоуглового рентгеновского рассеяния [11], иногда – эталонной контактной порометрии [12]. В случае композитов кривые рассеяния для неорганической и полимерной составляющих неаддитивны [5], аналогичная закономерность характерна и для порограмм. Наиболее целесообразным представляется анализ изображений, полученных методами электронной микроскопии [13, 14].

### 3. Объект, цель и задачи исследования

*Объект исследования* – органо-неорганические иониты на основе анионообменной смолы, модифицированной наночастицами гидратированных оксидов Zr(IV), Fe(III), Al(III).

*Цель исследования* – установление и экспериментальное подтверждение механизма осаждения неорганического ионита в полимере для направленного регулирования размеров и состояния частиц.

Для достижения поставленной цели необходимо решить такие задачи:

1. Синтезировать органо-неорганические иониты, варьируя условия.
2. Исследовать композиты методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), проанализировать

ТЭМ-изображения, установить фрактальную размерность инкорпорированных частиц.

3. Выработать и теоретически обосновать подход направленного регулирования размера инкорпорированных частиц.

#### 4. Методика эксперимента

В качестве полимерной матрицы использовали ионообменную смолу ЭДЭ-10П, которая содержит функциональные группы  $-\text{NR}_3^+$ ,  $=\text{NH}$  та  $-\text{NR}_2$ . Ионит импрегнировали 0,1 М растворами  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в течение 24 ч при объемном соотношении жидкой и твердой фаз 1 : 20. После этого фазы разделяли и осаждали гидратированные оксиды (циркония — ГЦ, алюминия — ГА, железа — ГЖ) в полимере 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Импрегнирование и осаждение проводили при 293–295 К. Ионит промывали деионизированной водой до постоянного значения рН элюата, сушили при комнатной температуре до постоянной массы, обрабатывали ультразвуком при 30 кГц с использованием устройства Vandelin для удаления осадка с внешней поверхности гранул, после этого снова сушили до постоянной массы. Осаждение осуществляли при комнатной температуре.

Во второй серии экспериментов осаждали ГЦ при температурах 273 и 373 К. Другие условия были аналогичны приведенным выше.

Получены также композиции, модифицирование которых включало импрегнирование 0,1 М раствором  $\text{ZrOCl}_2$  в водно-глицериновой смеси, для приготовления которой использовали 20 или 80 об. % глицерина, и осаждение ГЦ 0,1 М раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водно-глицериновой смеси, содержащей такое же количество воды и глицерина, сколько и при импрегнировании. Импрегнирование и осаждение осуществляли при 293–295 К. Далее иониты промывали, сушили, обрабатывали ультразвуком и снова сушили как указано выше.

Перед исследованиями гранулы ионита механически измельчали и проводили ультразвуковую обработку. Для получения микрофотографий использовали трансмиссионный микроскоп JEOL JEM 1230 (Jeol).

Фрактальную размерность ( $D_f$ ) неорганических частиц в полимере определяли путем анализа ТЭМ-изображений. Известны различные методы определения фрактальной размерности, среди которых наиболее известными и часто используемыми являются: метод подсчета кубов [13], метод триангуляции [13] и вариационный метод [14]. Алгоритм метода подсчета кубов [8] является следующим: кубическая решетка с постоянной  $l$  накладывается на растянутую поверхность. Сначала  $l$  устанавливается на  $X/2$  (где  $X$  — половина стороны поверхности), в результате получаем решетку с  $2 \times 2 \times 2 = 8$  кубов. Тогда  $N(l)$  — число кубов, которые содержат хотя бы один пиксель изображения. Затем постоянная решетка  $l$  последовательно на каждой стадии анализа уменьшается вдвое, анализ повторяется, пока величина не станет равной расстоянию между двумя соседними пикселями. Наклон зависимости  $\log[N(l)]$  от  $\log(1/l)$  дает фрактальную размерность  $D_f$ .

Метод триангуляции [13] весьма похож на алгоритм подсчета кубов. Сетка с размером ячейки  $l$  размещается на поверхности. Это определяет положение вершин набора треугольников. Если, например,  $l = X/4$ , поверхность является покрытой 32 треугольни-

ками различной площади, которые наклонены под разными углами по отношению к плоскости  $xy$ . Площади всех треугольников рассчитываются и суммируются, чтобы получить приблизительную площадь поверхности  $S(l)$ , которая отвечает  $l$ . Размер сетки затем последовательно уменьшается в два раза на каждой стадии анализа, продолжается, пока  $l$  не станет равным расстоянию между двумя соседними точками. Наклон прямой  $S(l) - \log(1/l)$  дает величину  $D_f$ .

Вариационный метод [14] базируется на делении полной поверхности на равносторонние прямоугольные призмы, далее рассчитывают вариацию (степень среднеквадратичного значения высоты) для заданного размера призм. Фрактальная размерность рассчитывается из наклона  $\beta$  зависимости вариации от размера, представленной в логарифмических координатах как  $D_f = 3 - \beta/2$ .

Для определения фрактальной размерности инкорпорированных агрегированных частиц использовали программу Gwyddion [15].

#### 5. Результаты исследования механизма осаждения частиц гидратированных оксидов металлов в полимерной анионообменной матрице

В качестве примера на рис. 1 приведено ТЭМ-изображение частицы ГЦ: ее размер составляет  $\approx 300$  нм, форма близка к сферической, а на поверхности видны частицы размером  $\approx 30$  нм. Таким образом, частица представляет собой агрегат более мелких наночастиц. Частицы ГЦ, осажженные из водно-глицеринового раствора, представляют собой дендритные многоуровневые образования.

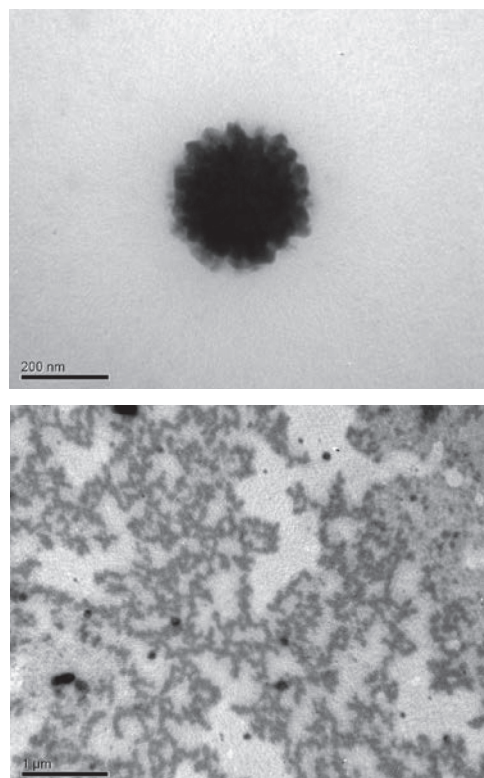


Рис. 1. Изображение частиц ГЦ, осажженных из водного раствора при 373 К

Значение фрактальной размерности агрегатов, а в некоторых случаях — агломератов, полученные разными способами при анализе ТЭМ-изображений, приведены в табл. 1 (величина  $D_f$  получена при анализе трех частиц тем или иным способом). Величины фрактальной размерности находятся в пределах 2,38–2,72. В соответствии с [10], механизм осаждения представляет собой налипание частиц к небольшому кластеру (DLA модель), а лимитирующей стадией агрегации частиц является диффузия.

Таблица 1

Фрактальная размерность частиц неорганических ионитов в анионообменной полимерной матрице

Модификатор	Условия модифицирования	$D_f$			Среднее значение $D_f$	
		I	II	III		
ГЦ	Осаждение водным раствором $\text{NH}_4\text{OH}$ (293–295 К)	2,84	2,66	2,70	2,73	
ГА		2,86	2,61	2,67	2,71	
ГЖ		2,60	2,37	2,42	2,46	
ГЦ	Осаждение водным раствором $\text{NH}_4\text{OH}$ при температуре, К	273	2,76	2,58	2,59	2,64
ГЦ		373	2,65	2,43	2,51	2,53
ГЦ	Осаждение раствором $\text{NH}_4\text{OH}$ в смеси, содержащей глицерин, об. %	20	2,86	2,63	2,69	2,73
ГЦ		80	2,71	2,53	2,58	2,61

Примечание: \* методы определения: I — вариационный, II — подсчета кубов, III — триангуляционный

Сделаем теперь некоторые количественные оценки. При осаждении в ионите нерастворимого соединения, энергетически выгодным является укрупнение частиц за счет растворения мелких образований и переосаждения с формированием более крупных. Таким образом, снижается энергия Гиббса системы вследствие уменьшения площади поверхности частиц. Влияние размера частиц на их растворимость отражает уравнение Оствальда-Фрейндлиха [16]:

$$r_1 = \frac{\beta V_m \sigma}{RT \ln C/C_\infty}, \quad (1)$$

где  $r_1$  — радиус частиц первого уровня, растворение которых с термодинамической точки зрения является выгодным;  $C$  и  $C_\infty$  — концентрации раствора осаждаемого соединения и его насыщенного раствора соответственно;  $V_m$  — его мольный объем;  $\beta$  — фактор формы;  $\sigma$  — поверхностное натяжение растворителя;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Для практически нерастворимых оксидных соединений регулирование соотношения  $\ln C/C_\infty$  не представляется возможным. Факторами, которые могут влиять на растворение, являются поверхностное натяжение и температура. Температурная зависимость минимального радиуса частиц, которые образуются при

переосаждении, — обратнопропорциональная, а зависимость поверхностного натяжения от температуры — близка к прямопропорциональной ( $\sigma = 75,6; 72,8; 58,8 \text{ мН м}^{-1}$  при 273, 293 и 373 К, соответственно). Таким образом, размер первичных частиц определяется конкурирующим влиянием данных факторов. Как свидетельствуют данные рис. 2, размер таких частиц составляет  $\approx 20 \text{ нм}$  (273 К), 3–6 нм (273–295 К) и 30–40 нм (373 К) — при увеличении температуры наблюдается четкая тенденция к увеличению размера первичных частиц (рис. 2, а-в).

Следует также отметить меньшую плотность частиц на единицу объема полимера в случае композита, полученного при минимальной температуре: на микрофотографии заметны, в основном, неоднородности полимера. Это, очевидно, связано с исключением необменно сорбированного электролита ( $\text{ZrOCl}_2$ , вернее, катионных гидросокомплексов Zr) из фазы анионообменного полимера вследствие его невысокой набухаемости при пониженной температуре [17].

Фактором, зависящим от природы осаждаемого соединения, является мольный объем, который для оксидов возрастает в ряду:  $\text{ZrO}_2$  ( $21,69 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) <  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $25,81 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) <  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $30,47 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). В результате присутствия на поверхности частиц гидроксильных групп (фактически, неопределенности состава неорганической компоненты) влияние этого фактора достаточно размыто, наблюдается увеличение размера первичных частиц (от 3–6 до  $\approx 10$ –15 нм) при переходе от ГЦ к ГА и ГЖ (рис. 3).

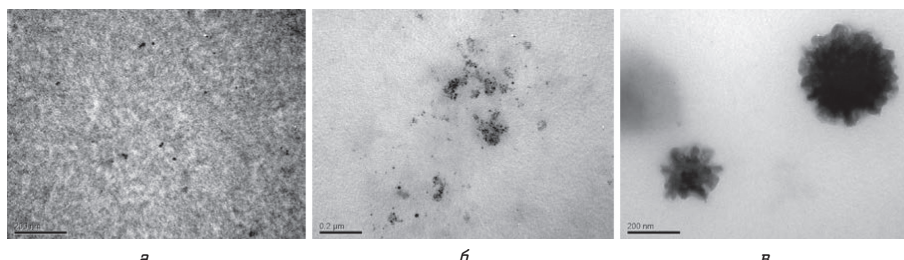


Рис. 2. ТЭМ изображения частиц ГЦ, осажденных в полимере при 273 (а), 293 (б) и 373 К (в)

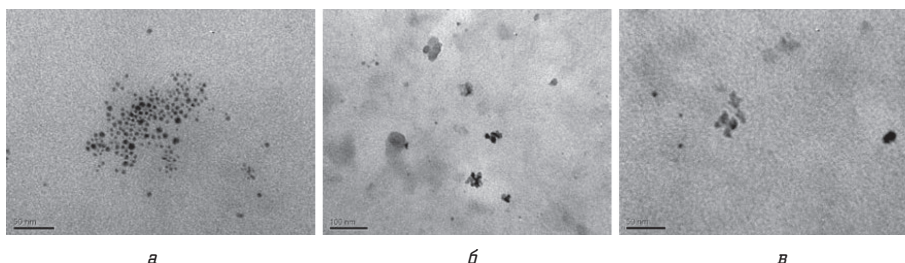


Рис. 3. ТЭМ изображения частиц ГЦ (а), ГА (б) и ГЖ (в) в полимере

Согласно уравнению (1), к уменьшению размера первичных частиц приводит и снижение поверхностного натяжения, составляющего для глицерина  $\approx 59,4 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  при 293 К. Тем не менее, с возрастанием содержания глицерина в осадителе размер первичных частиц увеличивается: от 3–6 (осаждение из водных растворов) до 20 (20 об. % глицерина) и 200 (80 об. %) нм (рис. 4). Это, скорее всего, связано с образованием нерастворимых глицериновых комплексов циркония при осаждении [18], иными словами, с увеличением величины  $V_m$  при замене

молекул воды на глицерин в координационном окружении Zr. Действительно, изображение частицы ГЦ (рис. 4, в) представляет собой чередование темных и светлых практически концентрических кругов. Светлые круги — область сосредоточения глицерин-содержащих участков, а темные — участков, содержащих преимущественно воду. Кроме того, в водно-глицериновой смеси возможно уменьшение соотношения  $C/C_\infty$ .

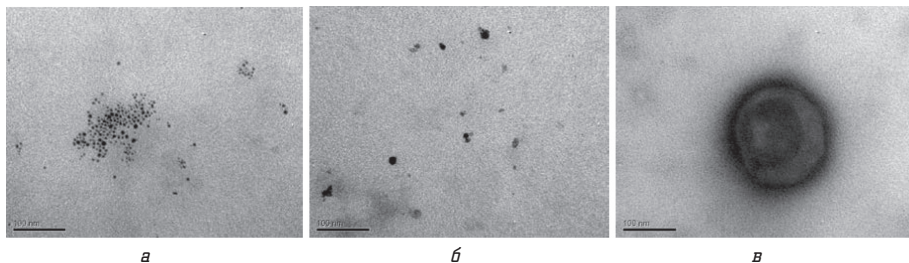


Рис. 4. ТЭМ изображения частиц ГЦ, осажденных в водной среде (а) и в водно-глицериновой смеси, содержащей 20 (б) и 80 % (в) глицерина

Рассмотрим теперь образование агрегатов наночастиц. Размер агрегатов составляет величину порядка 100 нм. Тем не менее, не для всех образцов такие частицы были найдены. Для таких образцов фрактальную размерность неорганической составляющей определяли для более крупных частиц, которые, очевидно, относятся к агломератам. В этих случаях предполагали, что и агрегаты образуются в соответствии с DLA механизмом.

При образовании агрегата диффузия первичных частиц в грануле ионита происходит в соответствии с законом Фика [16, 19]:

$$J = D \text{grad} C, \quad (2)$$

где  $J$  — поток первичных частиц;  $D$  и  $C$  — коэффициент их диффузии и концентрация соответственно. С другой стороны, коэффициент диффузии определяется уравнением Стокса-Эйнштейна [16, 19]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_1}, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\eta$  — динамическая вязкость растворителя;  $r_1$  — радиус частиц. Объединение уравнений (1)–(3) дает:

$$J = \frac{R^2 T^2 \ln C/C_\infty}{6\pi N_a \eta \beta V_m \sigma} \text{grad} C, \quad (4)$$

где  $N_a$  — число Авогадро;  $J = \frac{RT}{6\pi N_a \eta r_1} \text{grad} C$ . Иными

словами, размер агрегатов зависит от количества агрегированных частиц, которое определяется их потоком в полимере, и размером первичных частиц, образование которых возможно с термодинамической точки зрения при тех или иных условиях.

Увеличение потока связано, прежде всего, с возрастанием температуры. При 273 К образуются разрозненные

неагрегированные наночастицы (рис. 2, а). Единичные наночастицы формируются также и при 293 К, тем не менее, они достаточно близко друг к другу расположены (рис. 2, б, рис. 3, а, б). Частицы стабилизированы стенками пор полимера. Такие «островки» в полимере имеют неправильную форму, а их размер составляет до  $\approx 100$  нм. При 373 К формируются сильноагрегированные частицы (до  $\approx 400$  нм), форма которых близка к сферической (рис. 2, в). В этом случае поры полимера утрачивают стабилизирующую функцию, очевидно, вследствие теплового движения его цепей. Таким образом, возрастание потока наночастиц приводит к образованию их скоплений (293 К), а при более высокой температуре — к агрегации.

С уменьшением мольного объема уменьшается радиус первичных наночастиц — их

поток возрастает. Согласно данным рис. 3, «островок» содержит более 100 наночастиц, максимальное количество наночастиц ГА составляет  $\approx 10$ , а ГЖ — 5. Следует отметить, что в отличие от ГЦ, для наночастиц ГА и ГЖ тенденция к образованию агрегатов выражена более ярко.

И, наконец, увеличение вязкости (уменьшение потока) приводит, к образованию не только единичных крупных частиц, которые даже не могут быть отнесены к нанообъектам (рис. 4, в), но и к формированию дендритных многоуровневых структур (рис. 1, б). Такие структуры образуются, в основном, при золь-гель синтезе, в данном случае возможно получить их из растворов.

## 6. Обсуждение результатов исследований формирования частиц неорганического ионита составляющей в полимерной матрице

Данная работа является продолжением проводимых авторами статьи работ, посвященных получению органо-неорганических ионообменных материалов [4–8], и направлена на разработку способов направленного формирования частиц неорганического ионита в ионообменной полимерной матрице. В отличие от [4–8], где рассматриваются катионообменники, работа посвящена получению анионообменных материалов. В работе рассмотрены закономерности осаждения неорганических ионитов — гидратированных оксидов циркония, алюминия и железа в анионообменной смоле для установления факторов, позволяющих целенаправленно регулировать размер и состояние частиц в полимерной матрице. Рассмотрено влияние вязкости растворов, температуры и природы модификатора на размер первичных частиц и их агрегацию, определена фрактальная размерность агрегатов, установлено, что лимитирующей стадией их образования является диффузия частиц в полимере. Агрегаты образуются путем налипания частиц к небольшому кластеру — центру агрегации.

Образование первичных структурообразующих частиц интерпретировано с использованием уравнения

Оствальда-Фрейндлиха, а для описания образования частиц более высокого уровня получено уравнение для диффузионного потока частиц. К ограничениям такого подхода относится неопределенность соотношения  $C/C_\infty$  для труднорастворимых соединений, а также величин их молярного объема, особенно при осаждении из неводных полярных растворителей. Кроме того, не учитываются свойства полимера — эта проблема может быть решена в дальнейшем.

В соответствии с уравнением для потока частиц, данная величина зависит не только от природы модификатора, температуры и вязкости растворителя, но и от градиента концентрации частиц, иными словами, от концентрации раствора, которым импрегнируется полимер, от концентрации растворителя, а также от размера гранул ионообменной смолы. Влияние этих факторов будет рассмотрено в дальнейшем. Предметом исследований будут являться также ионообменные свойства полученных композитов: предполагается, что для таких материалов будет реализоваться большая обменная емкость в динамических условиях [20, 21], особенно при извлечении токсичных ионов из комбинированных растворов.

Результаты исследований могут быть использованы для получения ионитов и ионообменных мембран с заданными функциональными свойствами, такими как ионообменная емкость, скорость обмена и селективность. В дальнейшем аналогичные исследования могут быть проведены и для инертных полимерных матриц. Таким образом могут быть получены органо-неорганические мембраны для баромембранного разделения, которые, в отличие от известных, содержат активный слой не на внешней поверхности, а непосредственно в порах полимера.

Следует также отметить, что при осаждении из вязкой среды получены дендритные многоуровневые структуры, которые обычно формируются при золь-гель трансформации [22]. Золь-гель превращения, в результате которых образуются вещества различного функционального назначения (сорбенты, ионные проводники, сенсоры и др.), осуществляются на протяжении длительного периода, в то время как осаждение — процесс достаточно кратковременный. Осаждение в матрице можно рассматривать как один из путей получения функциональных материалов с иерархической структурой.

## 7. Выводы

1. Получены органо-неорганические композиты на основе анионообменной смолы, содержащие как единичные, так и агрегированные наночастицы неорганических ионитов — гидратированных оксидов циркония, алюминия и железа при различной температуре и вязкости растворителя. Композиционные иониты исследованы с применением трансмиссионной электронной микроскопии, микрофотографии проанализированы с применением методов подсчета кубов, триангуляционного и вариационного. Установленная фрактальная размерность инкорпорированных частиц позволяет сделать вывод, что агрегаты образуются согласно DLA модели путем прилипания частиц к небольшому центру агрегатобразования, а лимитирующей стадией является диффузия первичных частиц в полимере.

2. Для сравнительной оценки влияния различных факторов на размер первичных частиц применен термодинамический подход — уравнения Оствальда-Фрейндлиха, данный подход подтвержден экспериментально. Кроме того, получено уравнение, связывающее поток осаждаемых частиц в полимере и такие параметры как температура, молярный объем осаждаемого соединения, вязкость растворителя и др. Морфология образующихся частиц проанализирована с позиций данного соотношения. Ценность данного подхода заключается в возможности направленного регулирования размера частиц. Особенно актуален такой подход для создания материалов, содержащих гидратированные оксиды, — ведь ионообменные группы располагаются, в основном, именно на поверхности частиц. Таким образом, следует стремиться к осаждению неагрегированных частиц как можно меньшего размера.

3. Основные задачи, которые предстоит решить в будущем, — усовершенствование разработанного подхода, исследование функциональных свойств полученных материалов, а также разработка моделей ионного обмена на композитах с использованием подходов [20, 21].

## Литература

1. Awual, M. R. Encapsulation of cesium from contaminated water with highly selective facial organic-inorganic mesoporous hybrid adsorbent [Text] / M. R. Awual, Y. Miyazaki, T. Taguchi, H. Shiwaku, T. Yaita // Chemical Engineering Journal. — 2016. — Vol. 291. — P. 128–137. doi:10.1016/j.ccej.2016.01.109
2. Zidan, W. I. Batch and column studies on uranium adsorption by Amberlite XAD-4 modified with nano-manganese dioxide [Text] / W. I. Zidan, M. M. Abo-Aly, O. A. Elhefnawy, E. Bakier // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. — 2014. — Vol. 304, № 2. — P. 645–653. doi:10.1007/s10967-014-3833-3
3. Zhao, X. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review [Text] / X. Zhao, L. Lv, B. Pan, W. Zhang, S. Zhang, Q. Zhang // Chemical Engineering Journal. — 2011. — Vol. 170, № 2–3. — P. 381–394. doi:10.1016/j.ccej.2011.02.071
4. Dzyazko, Y. S. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd<sup>2+</sup> Ions from Diluted Solutions [Text] / Y. S. Dzyazko, L. N. Ponomaryova, Y. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, V. N. Belyakov // Separation Science and Technology. — 2013. — Vol. 48, № 14. — P. 2140–2149. doi:10.1080/01496395.2013.794434
5. Пономарева, Л. Н. Структура и ионообменные свойства органо-неорганических ионитов, содержащих наночастицы гидрофосфата циркония [Текст] / Л. Н. Пономарева, Ю. С. Дзязько, Ю. П. Гомза, С. Д. Несин, Т. Е. Митченко // Полімерний журнал. — 2012. — Т. 34, № 4. — С. 336–344.
6. Dzyazko, Y. S. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties [Text] / Y. S. Dzyazko, L. N. Ponomaryova, Y. M. Volkovich, V. V. Trachevskii, A. V. Palchik // Microporous and Mesoporous Materials. — 2014. — Vol. 198. — P. 55–62. doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.010
7. Дзязько, Ю. С. Кинетика обмена Ni<sup>2+</sup> на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера [Текст] / Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86, № 6. — С. 1019–1025. doi:10.1134/s0036024412060088

8. Dzyazko, Y. S. Ion-exchange properties and mobility of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers [Text] / Yu. S. Dzyazko, L. M. Rozhdestvenska, A. V. Palchik, F. Lapique // Separation and Purification Technology. — 2005. — Vol. 45, № 2. — P. 141–146. doi:10.1016/j.seppur.2005.03.005
9. Ярославцев, А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах [Текст] / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. — 1997. — Т. 66, № 7. — С. 641–659.
10. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур наноматериалов [Текст] / И. П. Суздаев. — М.: КомКнига, 2006. — 592 с. ISBN 5-484-00243-5.
11. Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering [Text] / G. Beaucage // Journal of Applied Crystallography. — 1995. — Vol. 28, № 6. — P. 717–728. doi:10.1107/s0021889895005292
12. Neimark, A. V. Self Similarity in Swelling Systems: Fractal Properties of Peat [Text] / A. V. Neimark, E. Robens, K. K. Unger, Y. M. Volkoyich // Fractals. — 1994. — Vol. 02, № 01. — P. 45–52. doi:10.1142/s0218348x94000041
13. Douketis, C. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy [Text] / C. Douketis, Z. Wang, T. L. Haslett, M. Moskovits // Physical Review B. — 1995. — Vol. 51, № 16. — P. 11022–11031. doi:10.1103/physrevb.51.11022
14. Van Put, A. Quantitative characterization of individual particle surfaces by fractal analysis of scanning electron microscope images [Text] / A. Van Put, A. Vertes, D. Wegryzynek, B. Treiger, R. Van Grieken // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. — 1994. — Vol. 350, № 7–9. — P. 440–447. doi:10.1007/bf00321787
15. Gwyddion — Free SPM data analysis software [Electronic resource]. — Brno: Czech Metrology Institute, 2008. — Available at: \www/URL: http://gwyddion.net
16. Myerson, A. S. Handbook of Industrial Crystallization. Second Edition [Text] / A. S. Myerson. — Boston, Oxford, Johannesburg, Melbourne, New Dalhy, Singapore: Butterworth-Heinemann, 2002. — 304 p. doi:10.1016/b978-075067012-8/50000-8
17. Harland, C. E. Ion Exchange: Theory and Practice [Text] / C. E. Harland. — Royal Society of Chemistry, 1994. — 302 p. doi:10.1039/9781847551184
18. Блюменталь, У. Б. Химия циркония [Текст] / У. Б. Блюменталь. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. — 345 с.
19. Lindsay, S. M. Introduction to Nanoscience [Text] / S. M. Lindsay. — Oxford University Press, 2009. — 480 p. ISBN 978-0199544219.
20. Афонин, Г. Г. Моделирование процесса вылучения ионов никеля из комбинированных розчинів [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. О. Безносик, Ю. С. Дзязько, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2016. — № 1/1(27). — С. 53–57. doi:10.15587/2312-8372.2016.58747
21. Афонин, Г. Г. Моделирование обмена  $\text{Ni}^{2+}$  на сильноокислотной ионообменной смоле и органо-неорганическом ионите [Текст] / Г. Г. Афонин, Ю. А. Безносик, Ю. С. Дзязько, Л. Н. Пономарева // Технологічний аудит и резервы производства. — 2015. — № 2/4(22). — С. 63–67. doi:10.15587/2312-8372.2015.40640
22. Brinker, C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing [Text] / C. J. Brinker, G. W. Scherer. — Amsterdam: Elsevier, 1990. — 912 p. doi:10.1016/B978-0-08-057103-4.50001-5

#### ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОСАДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ГІДРАТОВАНИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У АНІОНООБМІННІЙ СМОЛІ

Органо-неорганічні іоніти отримано шляхом осадження гідратованих оксидів Zr(IV), Fe(III), Al(III) з хлоридних розчинів аміаком в полімерній аніонообмінній матриці. Встановлено залежність розміру і ступеню агрегації частинок від в'язкості осаджувача та температури осадження. Лімітуючою стадією є дифузія наночастинок в полімері. Результатом уповільнення їх потоку є формування багаторівневих структур.

**Ключові слова:** органо-неорганічні іоніти, гідратовані оксиди металів, наночастинки, фрактали.

*Супруненко Константин Сергеевич, кафедра кибернетики химико-технологических процессов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.*

*Квітка Александр Александрович, кандидат химических наук, доцент, кафедра кибернетики химико-технологических процессов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина, e-mail: alkvi@ukr.net.*

*Куделко Екатерина Олеговна, кандидат химических наук, отдел сорбционных и мембранных материалов и процессов, Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина.*

*Дзязько Юлия Сергеевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, отдел сорбционных и мембранных материалов и процессов, Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: dzyazko@gmail.com.*

*Руденко Александра Станиславовна, отдел сорбционных и мембранных материалов и процессов, Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина.*

*Супруненко Костянтин Сергійович, кафедра кибернетики хіміко-технологічних процесів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.*

*Квітка Олександр Олександрович, кандидат хімічних наук, доцент, кафедра кибернетики хіміко-технологічних процесів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.*

*Куделко Катерина Олегівна, кандидат хімічних наук, відділ сорбційних та мембранних матеріалів і процесів, Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна.*

*Дзязько Юлія Сергіївна, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, відділ сорбційних та мембранних матеріалів і процесів, Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна.*

*Руденко Олександра Станіславівна, відділ сорбційних та мембранних матеріалів і процесів, Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна.*

*Suprunenko Kostiantyn, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine.*

*Kvitka Oleksandr, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: alkvi@ukr.net.*

*Kudelko Katerina, V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine.*

*Dzyazko Yuliya, V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine, e-mail: dzyazko@gmail.com.*

*Rudenko Olexandra, V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine*