

УДК 544.726.2+544.726.3+661.183.123.2

Л.Н.Пономарева, Ю.С.Дзязько, В.Н.Беляков, О.В.Быстрик, Ю.А.Литвиненко

КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫЙ ГИДРОФОСФАТ ЦИРКОНИЯ

Модифицированием гелевой сильнокислотной катионообменной смолы аморфным гидрофосфатом циркония получены нанокпозиционные гибридные органо-неорганические иониты. Найдено, что нанокпозициты содержат как единичные, так и агрегированные наночастицы неорганической составляющей. Исследован обмен ряда катионов, в частности, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} на гибридных материалах, обнаружено синергетическое действие полимерной и неорганической составляющих на извлечение ионов из слабоконцентрированных растворов. Ионообменные свойства гибридных ионитов рассмотрены с позиций возможной трансформации структуры лабильной полимерной матрицы под влиянием неорганического наполнителя, а также образования ионных пар фиксированный ион—противоион.

ВВЕДЕНИЕ. Технологии, направленные на очистку воды от нежелательных примесей, часто включают ионный обмен — как традиционный [1], так и в сочетании с мембранным электролизом [2–4], при этом возникает задача получения ионитов с заданными свойствами. В настоящее время значительное внимание уделяется созданию и исследованию органо-неорганических нанокпозиционных гибридных ионообменных материалов. Сочетание различных по природе веществ обеспечивает наличие у нанокпозицитов 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]. Органо-неорганические материалы также не склонны аккумулировать органические вещества и микроорганизмы, которые обычно содержатся в растворах [7, 8]. Помимо этого, полимерные иониты, модифицированные гидратированным оксидом Fe (III), проявляют избирательность к некоторым ионам, например, к анионам As(III) и As(VI) [9, 10]. Известно, что неорганические иониты на основе аморфного гидрофосфата циркония проявляют избирательность по отношению к ионам *d*-металлов. Это позволяет предположить возможность направленного формирования селективных свойств полимерных ионитов путем их модифицирования неорганической составляющей указанного типа. Оценка такой возможности является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве полимерной матрицы (далее — ПМ) использовали сильнокислотную гелевую смолу Dowex HCR-S (Dow Chemical), аналогом которой является ионит КУ-2-8. Катионообменная способность указанных ионитов, содержащих ориентировочно 8 % сшивающего агента (дивинилбензола), обеспечивается за счет сильнокислотных 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).

Катионообменную смолу модифицировали гидрофосфатом циркония (далее ГФЦ) аналогично [11]: многократное осаждение наночастиц неорганической составляющей в фазе ионита осуществляли из раствора ZrOCl_2 фосфорной кислотой. Слой ГФЦ, осажженный на внешней поверхности гранул, удаляли при ультразвуковой обработке с использованием диспергатора УЗДН Elmasonic S 30 Н при частоте 50–60 Гц. Индивидуальный ГФЦ в мелкодисперсном состоянии получали осаждением из раствора ZrOCl_2 фосфорной кислотой [11].

СЭМ-изображения поперечного разреза гранул получали при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6700 F. Предварительно на поверхность напыляли слой платины при 3 Па при помощи установки Auto fine coater Jeol JFC-1600. Для получения ТЭМ-изображений использовали трансмиссионный элек-

© Л.Н.Пономарева, Ю.С.Дзязько, В.Н.Беляков, О.В.Быстрик, Ю.А.Литвиненко, 2012

тронный микроскоп Jeol JEM 1230, иониты предварительно измельчали и подвергали ультразвуковой обработке.

Перевод ионитов в замещенную форму осуществляли путем их обработки растворами NaOH ($100 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получали при взаимодействии 5.6 г CaO с 1 дм^3 воды (предварительно осадок отделяли от раствора). Образцы промывали деионизированной водой, при этом контролировали электропроводность элюата при помощи кондуктометра Microprocessor Conductivity Meter HI 9932. Промывание прекращали, когда электропроводность промывного раствора превышала электропроводность воды не более чем в 10 раз. Образцы высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Набухание ПМ и композиционных ионитов изучали, измеряя диаметр гранул (30 частиц каждого образца) до и после контакта с водой, на основании полученных результатов рассчитывали объем сфер и определяли среднее значение. Полную обменную емкость определяли путем обработки ионитов раствором Na_2HPO_4 [12], концентрацию Na^+ в растворе до и после сорбции устанавливали при помощи пламенной фотометрии.

Ионный обмен исследовали при соотношении ионита и раствора $0.2 \text{ г} : 100 \text{ см}^3$. Начальная концентрация индивидуальных растворов, содержащих ионы различных металлов, составляла $0.1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Равновесный раствор анализировали с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра S9 Pye Unicam и определяли обменную емкость. Теоретические значения обменной емкости (A) рассчитывали как $A_{\text{ПМ}}(1-x) + A_{\text{ГФЦ}}x$, где x — соотношение масс неорганической составляющей и композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Локализация частиц ГФЦ в композите определяется структурой полимерной ионообменной матрицы, которая, как известно, включает гелевые участки и межгелевые промежутки [13, 14]. В гелевых участках сосредоточены кластеры, формирующиеся на стадии синтеза полимера в результате диполь-дипольного взаимодействия функциональных групп. Кластеры в набухом полимере представляют собой стабильные образования, при этом полимер и растворитель в кластерах рассматриваются как отдельные фазы. Поперечный

диаметр кластеров составляет 10—20 нм. Кластеры соединены между собой еще более узкими каналами, в кластерах и каналах располагаются ионообменные группы. Порядок размера межгелевых промежутков, в которых сосредоточены гидрофобные углеводородные цепи, составляет 100 нм. К межгелевым промежуткам относятся и дефекты структуры полимера ($>1 \text{ мкм}$).

Структура полимерной ионообменной матрицы определяет ее функциональные свойства. Так, наноразмерные каналы, соединяющие кластеры, представляют собой так называемые “сильные” центры ионного обмена, ответственные за избирательность поглощения тех или иных ионов. Определяющую роль при этом, по-видимому, играет геометрический фактор: при поглощении многозарядных ионов функциональные группы, располагающиеся на противоположных стенках каналов, способны принимать участие во взаимодействии с сорбируемым ионом.

Безусловно, введение неорганической составляющей приводит к трансформации структуры полимерной матрицы. Данные ТЭМ-микроскопии свидетельствуют о том, что наночастицы ГФЦ находятся в матрице ионита как в нативной форме, так и в виде агрегатов (рис. 1). Наночастицы, очевидно, жестко фиксированы в кластерах и каналах, при этом полимер играет роль стабилизатора. Агрегаты, размер которых составляет от 100 нм до нескольких микрон, располагаются в межгелевых промежутках. Достаточно гомогенное распределение наночастиц в гелевой фазе позволяет отнести полученные иониты к нанокпозиционным [15].

Наличие ГФЦ в фазе ионообменной матрицы приводит к изменению ее свойств, в частности, набухаемости. Причина набухания — наличие гидрофильных ионообменных групп, а способность к набуханию определяется степенью поперечной связанности и зависит от типа и свойств матрицы, величины обменной емкости, заряда и размера противоиона, типа связи между этим ионом и функциональными группами ионообменника, а также концентрации противоионов в матрице [16]. На рис. 2 представлены зависимости набухаемости H-, Na- и Ca-замещенных форм ионитов как функции цикла синтеза (n). Наибольшее увеличение набухаемости H-формы демонстрирует образец, полученный путем двукратного модифицирования. Кривые, полученные для

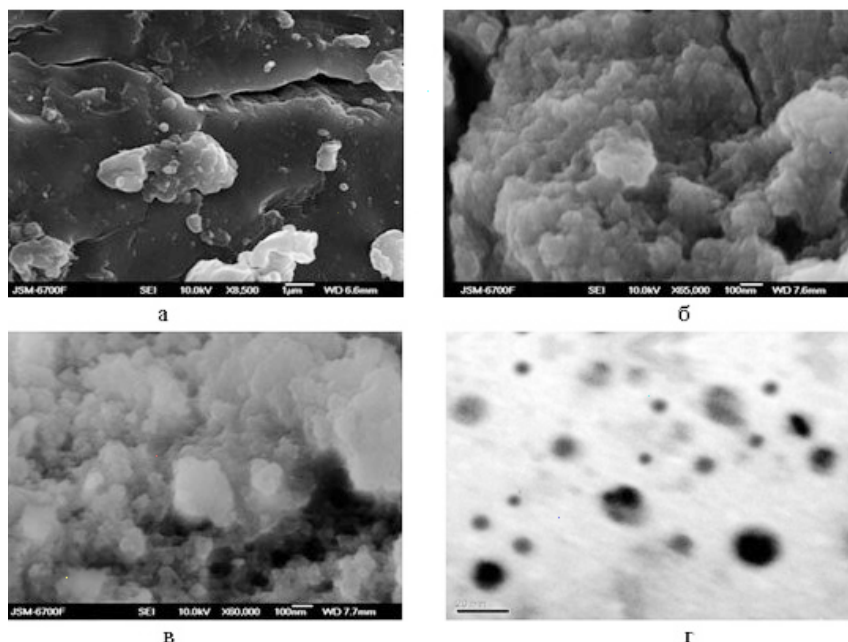


Рис. 1. СЭМ (а–б) и ТЭМ (в) изображения нанокмозитов. ПМ модифицирована трех-(а, б, в) и семикратно (д). На микрофотографиях видны матрица и неорганическая составляющая (а, в); только неорганическая составляющая (б, д).

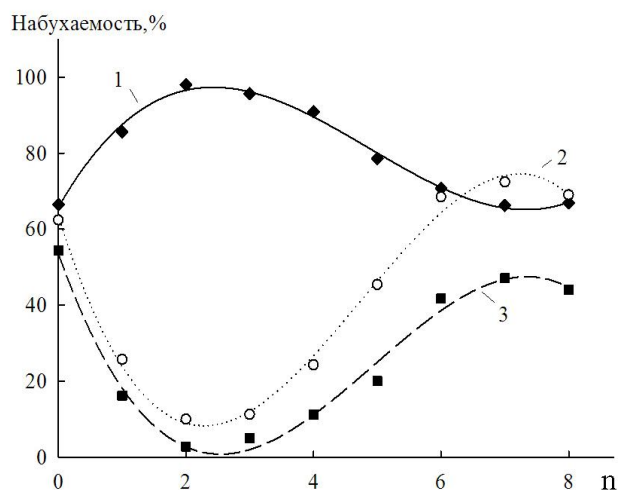


Рис. 2. Зависимость набухаемости Н- (1), Na- (2) и Са- (3) форм ионитов в воде от циклов введения ГФЦ.

замещенных форм, носят антибатный характер и демонстрируют минимум при $n=2$ (Na-форма, содержание ГФЦ в таком образце составляет 35 % мас.) и 3 (Са-форма). Увеличение набухаемости Н-формы в интервале $n=0-2$ может быть обусловлено растягиванием эластичного полимера. Поскольку в ходе первых двух циклов

синтеза формируются не только единичные наночастицы, но и агрегаты, обеспечивая наибольший прирост массы ГФЦ (до 35 % мас.), возрастание набухаемости, очевидно, определяется растягиванием межгелевых промежутков, а также за счет их гидрофиллизации: частицы ГФЦ, осаждаемые в этих участках полимерной матрицы, могут экранировать гидрофобные углеводородные цепи. Увеличению набухаемости может способствовать и электростатическое отталкивание между функциональными группами на поверхности наночастиц ГФЦ в кластерах и каналах и $-SO_3H$ -группами ПМ. Уменьшение набухаемости для более высокозаполненных образцов (содержание ГФЦ только до 38 % мас.) может быть связано с преимущественным осаждением наночастиц в кластерах и каналах: последние закупориваются наночастицами такого же размера, при этом часть кластеров и каналов остаются незаполненными водой. Осаждение наночастиц меньшего размера приводит к экранированию указанных участков полимерной матрицы, что приводит к уменьшению набухаемости Н-форм высокозаполненных образцов ($n=3-8$). Иными словами, осаждение наночастиц в кластерах и каналах может приводить к трансформации структуры полимера. Кроме того, возрастание содержания ГФЦ в кластерах и каналах подразумевает “замену” сильнокислотных групп $-SO_3H$ ПМ на слабокислотные фосфорнокислые группы вследствие уменьшения содержания полимера в единице объема нанокмозита. Ассоциация пар фиксированный ион—противоион приводит к потере последними осмотической активности, и, следовательно, к уменьшению разности осмотических давлений вне и внутри гранулы [16]. При этом уменьшается электростатическое отталкивание между фиксированными ионами полимера и ГФЦ. Указанные факторы тормозят набухание.

В случае ПМ уменьшение набухаемости при переходе от Н- к Na- и Са-формам связано с

меньшей гидратацией ионов Na^+ и Ca^{2+} по сравнению с H^+ . Помимо этого, в сильносшитом ионите с высокой емкостью, что предполагает близкое расположение фиксированных ионов, гидратные оболочки противоионов могут оказаться недостроенными. При замене однозарядного иона двухзарядным число осмотически активных ионов уменьшается в 2 раза. Кроме того, набухаемость может уменьшаться вследствие ассоциации ионных пар $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \rightarrow -\text{SO}_3\text{Na}$ и $2(-\text{SO}_3^-\text{Ca}^{2+}) \rightarrow (-\text{SO}_3^-)_2\text{Ca}$. Для Na-формы одно- и двукратно модифицированных образцов уменьшение набухаемости по сравнению с ПМ обусловлено, вероятно, большей степенью ассоциации ионных пар Na^+ —фосфорнокислая группа по сравнению с парами Na^+ —сульфогруппа, таким образом, введение ГФЦ в фазу полимера приводит к снижению концентрации осмотически активных ионов в нанокompозитах. Возрастание набухаемости для более высокозаполненных образцов ($n=3-8$) может быть связано с растягиванием кластеров и каналов, что способствует увеличению расстояния между сульфокислотными группами и, как следствие, большей гидратации противоионов. Достройка гидратной оболочки катионов приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия между фиксированным ионом и противоионом, и, как результат, к увеличению степени диссоциации пар $-\text{SO}_3\text{Na}$. Растягивание полимера, а также меньшая склонность к ассоциации ионных пар Na^+ —фосфорнокислая группа по сравнению с парой H^+ —фосфорнокислая группа приводит к тому, что высокозаполненные образцы ($n=7, 8$) в Na-форме демонстрируют большую набухаемость по сравнению с H-формой.

Смещение минимума на зависимости набухаемости от цикла синтеза в сторону больших значений n при замене Na^+ на Ca^{2+} связано, вероятно, с меньшей степенью диссоциации пар Ca^{2+} —фосфорнокислая группа и Ca^{2+} —сульфогруппа по сравнению с парами, образуемыми Na^+ с сульфогруппами.

Введение неорганического компонента в органическую матрицу приводит к изменениям функциональных свойств ионообменного материала. Рис. 3 иллюстрирует зависимости обменной емкости ПМ, ГФЦ и нанокompозитов в H-, Na- и Ca-формах по ионам Ni^{2+} от цикла синтеза. Кривые имеют выпуклый (H-, Na-формы) и

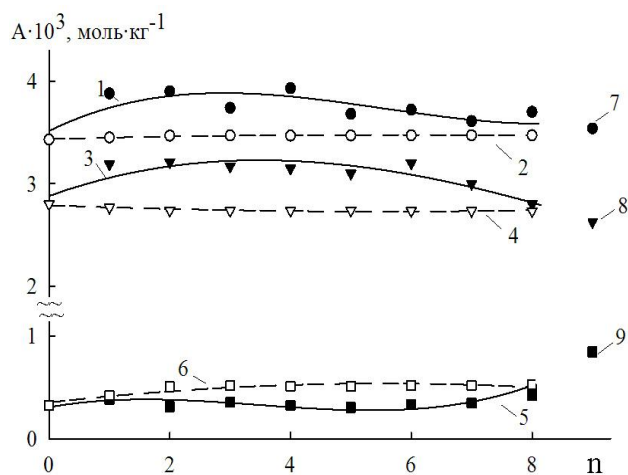


Рис. 3. Зависимости экспериментальных (1, 3, 5, 7–9) и теоретически рассчитанных (2, 4, 6) значений обменной емкости H- (1, 2, 7), Na- (3, 4, 8) и Ca- (5, 6, 9) форм ионитов по Ni^{2+} от циклов синтеза. Иониты: ПМ и нанокompозиты (1–6), ГФЦ (7–9).

вогнутый (Ca-форма) вид. В случае H- и Na-форм наибольшее увеличение обменной емкости по сравнению с ПМ найдено для трехкратно модифицированного образца. Зависимости обменной емкости от цикла синтеза, найденные для других ионов, носят аналогичный характер и поэтому не приведены.

Сродство ионитов к тем или иным ионам в слабоконцентрированных растворах обусловлено наличием “сильных центров” обмена [16]; в полимере роль таких центров выполняют наноразмерные каналы [17]. Восходящие ветви кривых $A-n$ связаны, безусловно, с появлением дополнительных “сильных центров” вследствие введения ГФЦ, а нисходящие — со снижением концентрации таких центров либо в полимерной матрице, либо в фазе неорганической составляющей. В случае полимера такое ухудшение может достигаться при закупорке каналов или их поперечном растяжении. Для ГФЦ это возможно при зарастании “сильных центров” в ходе его поэтапного введения в матрицу, если предположить, что такие центры, аккумулирующие двухзарядные ионы, формируются за счет функциональных групп, расположенных на поверхности соседних частиц. Тем не менее электронные микрофотографии свидетельствуют о том, что при многократном введении ГФЦ в матрицу на поверхности агрегатов осаждаются более рыхлые образования (см. рис. 1), в то время как

Катионообменная емкость ионитов *

Обра- зец	X _{ГФЦ} **, % мас.	A _{полн} ', моль·кг ⁻¹	A · 10 ³ , моль·кг ⁻¹							
			Co	Cr	Mg	Zn	Sr	Cd	Cu	Pb
ПМ	—	4.44	<u>2.45</u> 0.18	2.93 2.65	<u>6.10</u> 4.90	<u>0.26</u> 0.19	<u>0.09</u> 0.08	<u>3.83</u> 0.15	<u>2.35</u> 1.5	<u>0.9</u> 0.04
n=1	18.7	3.42	<u>2.51 (2.16)</u> 0.16 (0.19)	<u>3.36 (3.15)</u> 2.59 (2.62)	<u>6.20 (6.12)</u> 4.70 (4.74)	<u>0.18 (0.61)</u> 0.18 (0.59)	<u>0.08 (0.09)</u> 0.11 (0.09)	<u>3.97 (3.78)</u> 0.17 (0.97)	<u>2.48 (2.28)</u> 1.15 (1.78)	<u>1.49 (1.05)</u> 0.06 (0.19)
n=3	35.8	3.18	<u>2.55 (1.88)</u> 0.20 (0.21)	<u>3.76 (3.37)</u> 2.11 (2.59)	<u>6.40 (6.14)</u> 4.80 (4.60)	<u>0.31 (0.95)</u> 0.21 (0.97)	<u>0.07 (0.08)</u> 0.12 (0.09)	<u>4.32 (3.73)</u> 0.22 (1.76)	<u>2.40 (2.22)</u> 1.06 (2.05)	<u>1.77 (1.19)</u> 0.05 (0.34)
n=7	37.6	7.25	<u>2.50 (1.87)</u> 0.21 (0.21)	<u>4.10 (3.37)</u> 2.45 (2.59)	<u>5.40 (6.14)</u> 4.90 (4.60)	<u>0.25 (0.95)</u> 0.28 (0.98)	<u>0.09 (0.08)</u> 0.09 (0.09)	<u>4.22 (3.74)</u> 0.23 (1.77)	<u>2.18 (2.22)</u> 0.99 (2.06)	<u>1.43 (1.19)</u> 0.09 (0.35)
ГФЦ	—	1.82	<u>0.92</u> 0.26	<u>4.12</u> 2.50	<u>6.20</u> 4.10	<u>2.11</u> 2.31	<u>0.08</u> 0.13	<u>4.23</u> 4.5	<u>2.0</u> 3.0	<u>1.68</u> 0.86

* В числителе Н-форма, в знаменателе — Na-форма; ** содержание ГФЦ в воздушно-сухом ионите.

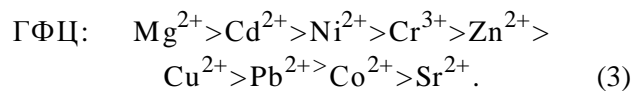
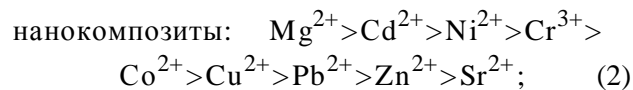
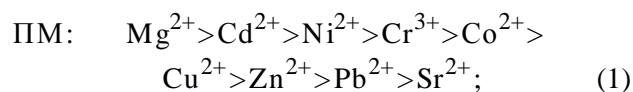
заращение промежутков между частицами способствует формированию компактной структуры. Таким образом, уменьшение обменной емкости для высокозаполненных образцов ($n > 3$) связано, очевидно, с трансформацией структуры полимера. Косвенным подтверждением этого предположения является симбатность зависимостей обменной емкости и набухаемости от величины n .

Роль “сильных центров” при обмене двухзарядных ионов могут играть и пары сульфокислотная группа полимера — поверхностная фосфорнокислая группа наночастицы ГФЦ, локализованной в канале или кластере. Таким образом, в нанокompозитах функцию “сильных центров” могут выполнять не только каналы, но и кластеры. Этим, вероятно, обусловлен синергизм ионообменной емкости: во многих случаях экспериментальные величины превышают рассчитанные (таблица, рис. 3). Однако этот эффект может быть связан с развитием поверхности ГФЦ, в результате чего функциональные группы, не вовлеченные в ионный обмена в массивном материале, в нанокompозите становятся доступными для поглощающихся ионов. Проверка этих предположений требует дополнительных исследований.

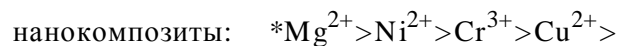
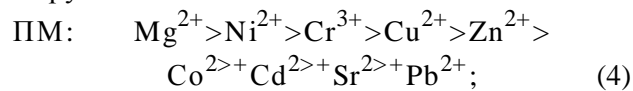
Для Na-формы нанокompозитов найдены меньшие значения обменной емкости, чем в случае Н-форм, что обусловлено, вероятно, более низкой степенью диссоциации ионных пар Na—фо-

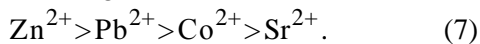
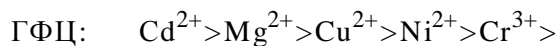
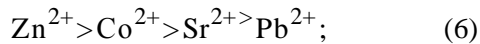
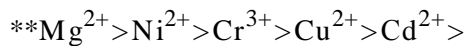
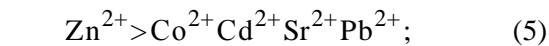
сфорнокислая группа по сравнению с парами Na—сульфо-группа. Косвенным подтверждением этого предположения является меньшая емкость Na-формы ГФЦ по Ni²⁺ по сравнению с ПМ, в то время как Н-форма ГФЦ демонстрирует большую емкость. Уменьшение содержания “сильных центров” в нанокompозитах, модифицированных более чем трехкратно, несмотря на увеличение набухаемости (возрастание степени диссоциации ионных пар) связано, очевидно, с закупоркой — экранированием каналов (или каналов и кластеров).

В случае Н-форм ряды избирательности выглядят следующим образом:



Для Na-форм ряды несколько трансформируются:





Преимущественный обмен тех или иных ионов на полимерных ионитах определяется зарядом сорбируемых ионов, радиусом обменивающихся ионов в гидратированном состоянии и их способностью образовывать ассоциаты с фиксированными ионами, а также структурой полимерной матрицы [16]. В случае ГФЦ помимо указанных факторов средство ионов к иониту определяется возможностью образования нерастворимых соединений в фазе ионита [18], а также дополнительным комплексообразованием с функциональными группами [19]. В большей мере ряды сорбируемости трансформируются для Na-формы нанокмозитов: в этом случае определяющую роль играет, вероятно, трансформация структуры полимера и различное соотношение диссоциированных ионных пар Na—сульфогруппа и Na—фосфорнокислая группа.

Для Ca-формы кривая $A-n$ демонстрирует минимум (рис. 3), связанный с более низкой степенью диссоциации ионных пар Ca—фосфорнокислая группа по сравнению с парами Ca—сульфогруппа с одной стороны и растягиванием полимера — с другой. Последний фактор способствует достройке гидратной оболочки противоионов и, соответственно, увеличению степени диссоциации указанных ионных пар и вовлечение их в обмен $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Склонность пар Ca—фосфорнокислая группа к ассоциации, вероятно, обуславливает антагонистический эффект: для нанокмозитов найдено уменьшение ионообменной емкости по сравнению с теоретически рассчитанными значениями. Антибатность зависимостей $A-n$ для Ca- и Na-форм определяется, очевидно, меньшим радиусом гидратированного иона Ca^{2+} по сравнению с Na^+ , таким образом, для достраивания гидратной оболочки Ca^{2+} необходимо меньшее растяжение полимера.

ВЫВОДЫ. Нанокмозиты на основе ионообменной смолы и ГФЦ включают как нативные наночастицы неорганической составляю-

щей, располагающиеся в кластерах и каналах, так и агрегаты наночастиц, локализованные в межгелевых промежутках. Очевидно, различная набухаемость немодифицированной и модифицированной ионообменной смолы, а также отличия в сорбционном поведении обусловлены трансформацией структуры лабильной полимерной матрицы под действием неорганического наполнителя, что, в свою очередь, оказывает влияние на степень диссоциации ионных пар фиксированный ион—противоион. В случае обмена H^+ и Na^+ на двух- и трехзарядные ионы найден синергетический эффект: ионообменная емкость нанокмозитов выше, чем индивидуальных ионитов, для Ca-формы найден антагонистический эффект. Очевидно, что при извлечении ионов d -металлов из воды, содержащей, как правило, ионы жесткости, необходимо непрерывное удаление поглощенных ионов из фазы ионитов, что достигается в электромембранных процессах.

РЕЗЮМЕ. Модифікуванням гелевої сильноокислотної катіонообмінної смоли аморфним гідрофосфатом цирконію отримано нанокмозити гібридні органо-неорганічні іоніти. Встановлено, що нанокмозити містять як одиничні, так і агреговані наночастилки неорганічної складової. Досліджено обмін ряду катіонів, зокрема, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} на гібридних матеріалах, виявлено синергетичну дію полімерної та неорганічної складових на вилучення іонів із слабкоконтрованих розчинів. Іонообмінні властивості гібридних іонітів розглянуто з позиції можливої трансформації структури лабільної полімерної матриці під впливом неорганічного наповнювача, а також утворення іонних пар фіксований іон—протиіон.

SUMMARY. Nanocomposite hybrid organic-inorganic ion-exchangers have been obtained by modification of gel-like strong acidic cation-exchange resin with amorphous zirconium hydrophosphate. It was found that the nanocomposites contain both single and aggregated nanoparticles of inorganic constituent. Exchange of a number of cations, particularly Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , was investigated, synergism of ion-exchange properties of polymer and inorganic constituents during the removal of ions from weakly-concentrated solutions has been found. Ion-exchange properties of hybrid ion-exchangers were considered assuming possible transformation of structure of the labile polymer matrix influenced by inorganic filler. A possibility of ion pair formation due to association of fixed ion with counter ion were also taken into consideration.

ЛИТЕРАТУРА

1. Demirbas A., Pehlivan, E., Gode F. et al. // J. Coll. & Interface Sci. -2005. -**282**, № 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. -**162**. -P. 179—189.
4. Alvarado L., Ramirez A., Rodriguez-Torres I. // Ibid. -2009. -**249**, № 1. -P. 423—428.
5. Hybrid materials; synthesis, characterization, and applications / Ed. by Guido Kickelbick. -New York: Wiley-VCH, 2007.
6. Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al. // Electrochim. Acta. -2007. -**52**, № 28. -P. 8125—8132.
7. Luo M.-L., Zhao J.-Q., Tang W., Pu C.-S. // Appl. Surf. Sci. -2005. -**249**, № 1-4. -P. 76—84.
8. Yang Y., Zhang H., Wang P. et al. // J. Membr. Sci. -2007. -**288**, № 1-2. -P. 231—238.
9. Cumbal L., Sengupta A.K. // Environ. Sci. Technol. -2005. -**39**, № 17. -P. 6508—6515.
10. DeMarco M.J., Sengupta A.K., Greenleaf J.E. // Water Res. -2003. -**37**, № 1. -P. 164—176.
11. Беляков В.Н., Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Митченко Т.Е. // Доп. НАН України. -2011. -№ 3. -С. 134—140.
12. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
13. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. // Российские нанотехнологии. -2009. -**4**, № 3-4. -С. 33—53.
14. Brandell D., Karo J., Thomas J.O. // J. Power Sourc. -2010. -**195**, № 18. -P. 5962—5965.
15. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В. Нанокмозиты металл-ионобменник. -М.: Наука, 2009.
16. Helfferich F. Ion Exchange. -New York, USA: Dover., 1995.
17. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. -2008. -**139**, № 1-2. -P. 3—28.
18. Ласкорин Б.Н., Голдобина В.А., Копанев В.М. // Изв. вузов. Цветн. металлургия. -1973. -**16**, № 11. -С. 22—24.
19. Бортун А.И., Квашенко А.П. // Журн. прикл. химии. -1990. -**64**, № 7. -С. 1963—1966.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П.Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 15.08.2011

УДК 546.831 + 54-161

Ю.П.Зайцев, Б.А.Мовчан, Г.Г.Дидикин, Е.И.Оранская

**НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА КОНДЕНСАТОВ $ZrO_2-Y_2O_3$,
ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ В ВАКУУМЕ**

Исследован химический и фазовый состав, размер частиц и текстура (удельная поверхность, пористая структура и средний радиус пор) конденсатов $ZrO_2-Y_2O_3$ после осаждения из паровой фазы в вакууме и последующей термической обработки. В зависимости от условий получения и температуры подложки ($T_s=30-50$ °C) конденсаты диоксида циркония толщиной 70—210 мкм могут быть получены в виде рентгеноаморфных, частично закристаллизованных и кристаллических (кубическая фаза) образцов. Показана динамика агрегации аморфных областей и наноразмерных кристаллитов диоксида циркония при нагреве.

ВВЕДЕНИЕ. Электронно-лучевое испарение и последующая конденсация паровой фазы в вакууме (английское обозначение EB-PVD) находит широкое применение в получении неорганических материалов с микро- и наноразмерной структурой [1].

Среди конденсируемых из паровой фазы

соединений особое место занимает диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, который уже применяется в качестве теплоизолирующего покрытия в энергомашиностроении, твердо-оксидных электролитов топливных элементов, превращающих тепловую энергию в электрическую, сенсоров кислорода. В последнее вре-