

УДК 544.826

КОМП'ЮТЕРНІ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФОРМУВАННЯ ЧАСТИНОК ГІДРАТОВАНИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У ПОЛІМЕРНІЙ ІОНООБМІННІЙ МАТРИЦІ¹Супруненко К.С., ¹Квітка О.О., ²Куделко К.О., ²Дзязько Ю.С., ²Руденко О.С.**КОМПЬЮТЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ**¹Супруненко К.С., ¹Квитка А.А., ²Куделко Е.О., ²Дзязько Ю.С., ²Руденко А.С.**COMPUTER TECHNOLOGIES TO DETERMINE THE MECHANISM OF FORMATION OF HYDRATED METAL OXIDES PARTICLES IN POLYMER ION EXCHANGE MATRIX**¹Suprunenko K., ¹Kvitka O., ²Kudelko K., ²Dzyazko Yu., ²Rudenko O.¹Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут” МОН України, Київ, Україна

alkvi@ukr.net²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Українаdzyazko@gmail.com

Для встановлення механізму осадження гідратованих оксидів в аніонообмінній полімерній матриці застосовано комп'ютерний фрактальний аналіз ТЕМ зображень, знайдено, що фрактальна розмірність становить 2.38-2.72, отже, лімітуючою стадією утворення агрегатів є дифузія наночастинок.

Ключові слова: електронна мікроскопія, фрактал, композиційний іоніт

Для установления механизма осаждения гидратированных оксидов в анионообменной полимерной матрице применен компьютерный фрактальный анализ ТЭМ изображений, найдено, что фрактальная размерность составляет 2.38-2.72, таким образом, лимитирующей стадией образования агрегатов является диффузия наночастиц.

Ключевые слова: электронная микроскопия, фрактал, композиционный ионит

Computer fractal analysis of TEM images was applied to TEM images to establish the mechanism of precipitation of hydrated oxides in anion exchange polymer matrix. Fractal dimension has been found to reach 2.38-2.72, thus, diffusion of nanoparticles is the rate-determining stage of aggregate formation.

Key words: electron microscopy, fractal, composite ion-exchanger

Вступ

Перевагою органо-неорганічних іонітів перед полімерними є вибірковість по відношенню до іонів токсичних металів, а також стійкість до акумулювання органічних речовин та мікроорганізмів [1-4]. Такі матеріали потребують значно

меншого об'єму реагентів для регенерації. Малий розмір частинок неорганічної складової, інкорпорованої до полімерної матриці, обумовлює високу швидкість іонного обміну [5] у порівнянні з неорганічними іонами [6]. Особливості пористої структури іонообмінних полімерів обумовлює осадження неорганічної складової у вигляді неагрегованих наночастинок, розмір яких становить 4-20 нм [2,3], агрегатів (до 200 нм) [2-4] та агломератів (кілька мікрон) [3,4]. Отже, для досягнення необхідних кінетичних параметрів іонного обміну важливою задачею є зменшення розміру інкорпорованих частинок. До теперішнього часу відомі лише деякі емпіричні підходи до регулювання розміру частинок при модифікуванні іонообмінних полімерів: контроль концентрації розчинів, попередня обробка матриці тощо. Відомості про теоретичний підхід до вирішення цієї проблеми у літературі відсутні.

Постановка задачі

Для вирішення проблеми контролю осадження неорганічної складової в полімерах необхідною є інформація щодо механізму утворення різних типів частинок. У цьому випадку корисним є фрактальний аналіз, який може бути застосований для з'ясування механізму утворення агрегованих частинок [7]. Найбільш поширеним методом такого дослідження є малокутове розсіювання рентгенівських променів, проте у випадку органо-неорганічних композитів отримана інформація стосується переважно полімерної складової [3]. Відносно інкорпорованих неорганічних частинок, інформативним є метод аналізу зображень, отриманих методами атомно-силової, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії [7]. Для аналізу зображень застосовуються комп'ютерні технології [8,9]. Отже, метою роботи є розробка та експериментальне підтвердження наукового підходу до встановлення механізму осадження неорганічного іоніту у полімері на підставі фрактального аналізу зображень, отриманих шляхом комп'ютерного аналізу електронних мікрофотографій композитів.

Аналіз досліджень

Відомі різні методи визначення фрактальної розмірності (D_f), серед яких найбільш відомими та широкоживаними є метод підрахунку кубів, метод триангуляції [8] та варіаційний метод [9]. Алгоритм методу підрахунку кубів [8] є наступним: кубічна решітка із постійною l накладається на розтягнуту поверхню. Спочатку l встановлюється на $X/2$ (де X – половина сторони поверхні), в результаті отримуємо решітку з $2 \times 2 \times 2 = 8$ кубів. Тоді $N(l)$ – число кубів, які містять хоча б один піксель зображення. Постійна решітки l потім послідовно на кожній стадії аналізу зменшується удвічі, аналіз повторюється, поки величина l не стане рівною відстані між двома сусідніми пікселями. Нахил графіку $\log[N(l)]$ від $\log(1/l)$ дає фрактальну розмірність D_f .

Метод триангуляції [8] є вельми схожим на алгоритм підрахунку кубів. Сітка із розміром комірки l розміщується на поверхні. Це визначає положення вершин набору трикутників. Якщо, наприклад, $l = X/4$, поверхня є вкритою 32 трикутниками різної площі, які нахилені під різними кутами по відношенню до площини xy . Площі всіх трикутників розраховуються та підсумовуються, щоби отримати приблизну площу поверхні $S(l)$, яка відповідає l . Розмір сітки потім послідовно зменшується у два рази на кожній стадії аналізу, який продовжується, поки l не стане рівною відстані між двома сусідніми точками. Нахил графіку $S(l)$ від $\log(1/l)$ відповідає D_f .

Варіаційний метод [9] базується на діленні повної поверхні на рівносторонні прямокутні призми, далі розраховують варіацію (ступень середньоквадратичного значення висоти) для заданого розміру призми. Фрактальна розмірність розраховується із нахилу β залежності варіації від розміру, представлені у логарифмічних координатах як $D_f = 3 - \beta/2$.

Для визначення фрактальної розмірності інкорпорованих агрегованих частинок використовували програму Gwyddion [10]. Це безкоштовна програма для візуалізації і обробки інформації отриманої за допомогою скануючої зондової мікроскопії.

Для отримання значень розмірності слід імпортувати зображення (рис. 1), вказати розміри, і потім, після завантаження даних необхідно вибрати статистичний аналіз даних, та обрати пункт розрахунку фрактальної розмірності. Там можливо переглянути графік, та обрати метод розрахунку і вид інтерполяції (рис. 2).

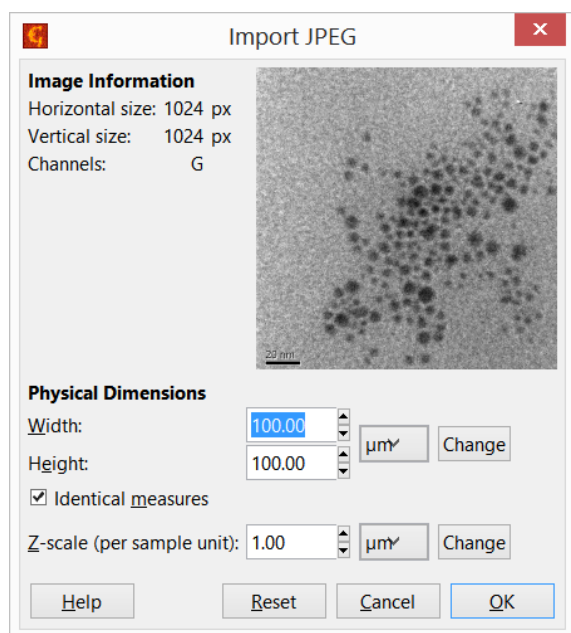


Рис. 1. Імпортування зображення JPEG в Gwyddion

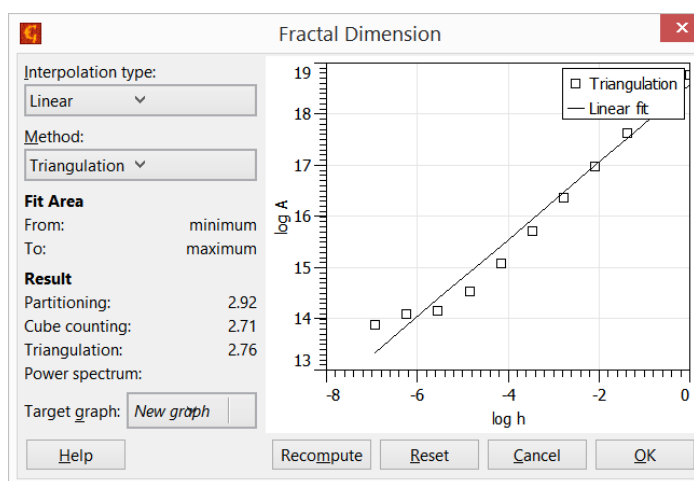


Рис. 2. Розрахунок фрактальної розмірності в Gwyddion

В якості полімерної матриці використовували аніонообмінну смолу ЕДЕ-10П, яка містить групи $-NR_3^+$, $=NH$ та $-NR_2$. Іоніт імпрегнували 0.1 М розчинами хлоридів Zr, Fe(III) або Al на протязі 24 год при об'ємному співвідношенні рідкої та твердої фаз 1:20. Після цього фази розділяли та осаджували гідратовані оксиди (цирконію – ГЦ, алюмінію – ГА, заліза – ГЗ) у полімері 1 М розчином NH_4OH . Іоніт сушили при кімнатній температурі до постійної маси, обробляли ультразвуком при 30 кГц з використанням пристрою Bandelin для видалення осаду із зовнішньої поверхні гранул, після цього знову сушили до постійної маси. Осадження здійснювали при кімнатній температурі.

У другій серії експериментів осаджували ГЦ при температурах 0 та 100°C. Інші умови були аналогічні наведеним вище.

Перед дослідженнями гранули іоніту подрібнювали механічним шляхом та обробляли ультразвуком. Для отримання мікрофотографій використовували трансмісійний мікроскоп JEOL JEM 1230 (Jeol).

В якості прикладу на рис. 3 наведено ТЕМ-зображення частинки ГЦ: її розмір становить ≈ 300 нм, форма частинки є близькою до сферичної, а на поверхні помітні

зубці, які, вочевидь, являють собою частинки, асоційовані з ядром, що являє собою центр осадження.

Значення фрактальної розмірності агрегатів наведені на рис. 4 (кожний стовпчик діаграми відповідає середній величині D_f , отриманій при аналізі трьох частинок тим або іншим способом). Величини фрактальної розмірності знаходяться у межах 2.38-2.72, а середнє значення становить 2.59. Отже, механізм осадження являє собою налипання частинок до невеликого кластеру (DLA модель), а лімітуючою стадією утворення частинок є дифузія.

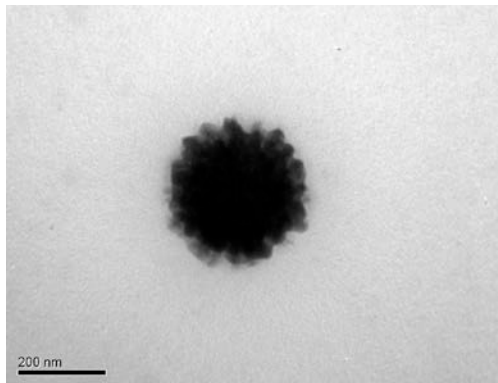


Рис. 3. Типове зображення частинки ГЦ (осадження відбувалося при 100°C)

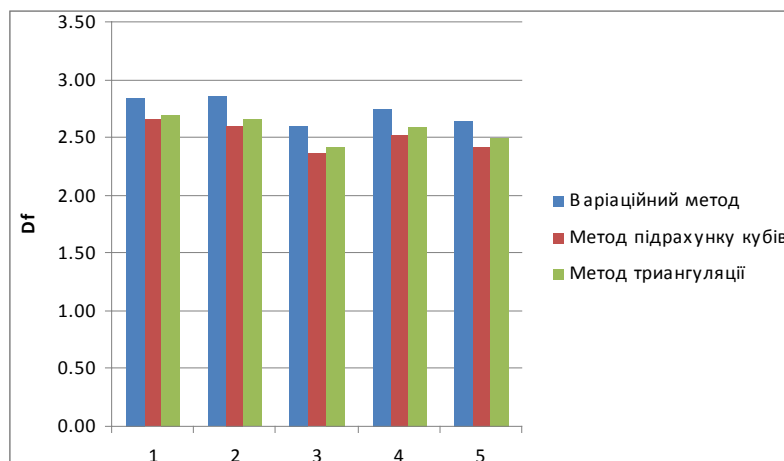


Рис. 4. Фрактальна розмірність частинок ГЦ (1, 4, 5), ГА (2), ГЖ (3). Осадження відбувалося при кімнатній температурі (1-3), при 0° та 100°C

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки. При осадженні в іоніті нерозчинної сполуки, енергетично вигідним є укрупнення частинок за рахунок розчинення дрібних утворень та переосадження їх на більш великих. Таким чином знижується енергія Гіббса системи внаслідок зменшення площі поверхні частинок. Вплив розміру частинок на їх розчинність відображає рівняння Оствальда-Фрейндліха [11]:

$$\ln \frac{C}{C_{\infty}} = \frac{\beta V_m \sigma}{RTr} \quad (1)$$

Тут $C_{CatAn,\infty}$ – концентрація насиченого розчину сполуки, яка осаджується, V_m – її мольний об'єм, β – фактор форми, σ – поверхневий натяг розчинника, R – універсальна газова стала. При підвищенні температури з термодинамічної точки зору стає можливим розширення інтервалу розміру частинок, які розчиняються та переосаджуються. Дійсно, при збільшенні температури спостерігається чітка тенденція до агрегації частинок (рис. 5).

Іншим фактором є мольний об'єм, який для оксидів зростає у ряду; $ZrO_2 < Al_2O_3 < Fe_2O_3$. Незважаючи на те, що внаслідок присутності на поверхні частинок гідроксильних груп (фактично, невизначеності складу неорганічної компоненти) вплив цього чинника є досить розмитим, спостерігається збільшення розміру агрегатів у цьому ряду (рис. 6).

Розглянемо вплив інших чинників. Дифузія неагрегованих частинок у гранулі іоніту відбувається у відповідності із законом Фіка [11]:

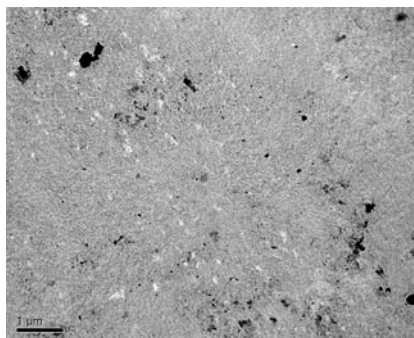
$$J = D \text{grad} C, \quad (2)$$

де J – потік неагрегованих частинок, D та C – коефіцієнт їх дифузії та концентрація відповідно. З іншої сторони, коефіцієнт дифузії визначається рівнянням Стокса-Ейнштейна [11]:

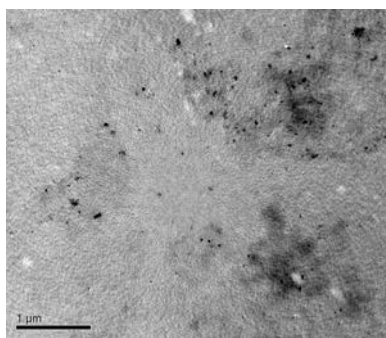
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (3)$$

де k – стала Больцмана, T – температура, η – динамічна в'язкість розчинника, r – радіус частинок. Сполучення рівнянь (1-3) дає:

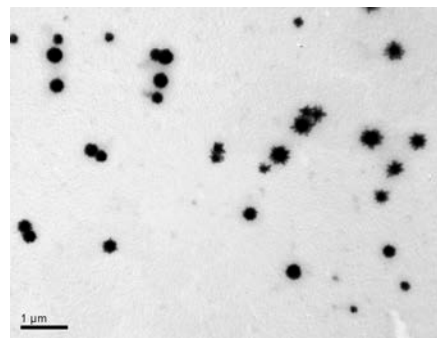
$$J = \frac{R^2 T^2 \ln \frac{C}{C_\infty}}{6\pi\eta\beta V_m \sigma} \text{ grad} C. \quad (4)$$



а

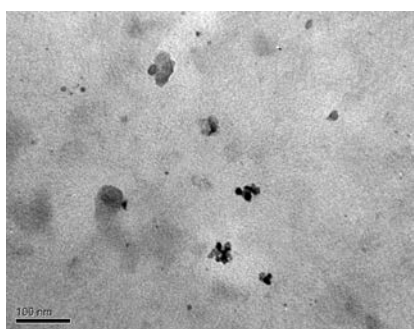


б

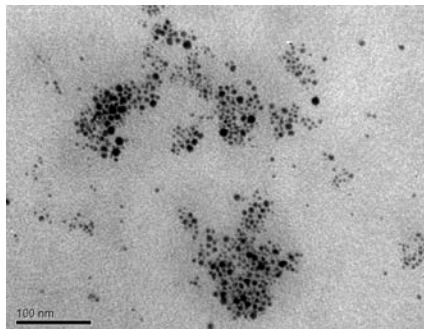


с

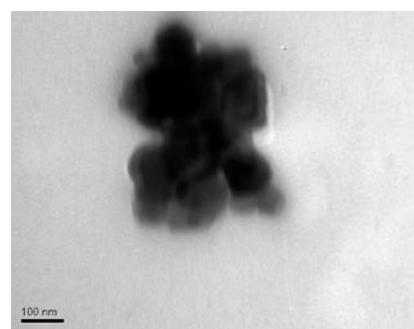
Рис. 5. ТЕМ зображення частинок ГЦ у полімері, осаджених при 0°C (а), при кімнатній температурі (б) та при 100°C (в)



а



б



в

Рис. 6. ТЕМ зображення частинок ГА (а), ГЦ (б) та ГЖ (в) у полімері, осаджених при 0°C (а), при кімнатній температурі (б) та при 100°C (в)

Отже, зниження температури призводить до зниження потоку неагрегованих частинок у гранулах полімеру, результатом чого є зменшення розміру частинок, які утворюються. Більш дрібні частинки утворюють сполуки із меншим мольним об'ємом.

Висновки

За допомогою комп'ютерних технологій встановлено, що фрактальна розмірність частинок гідратованих оксидів, інкорпорованих до полімеру, становить 2.38-2.72. Це означає, що агрегування відбувається за DLA механізмом (налипання наночастинок до невеликого кластеру), а лімітуючою стадією є дифузія. Зниження температури осадження частинок призводить до зменшення потоку неагрегованих частинок у гранулах полімеру, при цьому утворюються більш дрібні частинки. Такі

частинки утворюють сполуки із меншим мольним об'ємом. Зменшення розміру частинок неорганічної складової сприятиме підвищенню швидкості іонного обміну.

Література

1. Zhao, X.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, W.; Zhang, Sh.; Zhang, Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. Chem. Eng. J., 2011, 170 (2-3) 381-394.
2. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions // Separ. Sci. Technol. – 2013. – V. 48, N 14. – P. 2140-2149.
3. Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Гомза Ю.П., Несин С.Д., Митченко Т.Е. Структура и ионообменные свойства органо-неорганических ионитов, содержащих наночастицы гидрофосфата циркония // Полімерний журнал. - 2012. - Т.34, № 4. - С.336-344.
4. Dzyazko Yu. S., Ponomaryova L. N., Volfkovich Yu. M., Trachevskii V.V., Palchik A. V. [Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties](#) // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 198. – P. 55-62.
5. Дзязько Ю.С., Пономарева Л.Н., Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е. Кинетика обмена Ni^{2+} на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера // Журн. физ. химии, 2012, Т. 86, № 6. – С. 1019-1025.
6. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers / Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 45, N 2. – P.141-146.
7. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
8. Douketis C., Wang Z., Haslett T. L., Moskovits M. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy. – 1995, V. 51, N 16. — P. 51.
9. Put Van, Vertes A., Wegrzynek D., Treiger B., Grieken R. Van Quantitative characterization of individual particle surfaces by fractal analysis of scanning electron microscope images. Fresenius J Analen Chem – 1994 – P. 440-447.
10. Gwyddion - Free SPM data analysis software. Czech Metrology Institute, Brno. 2008, <http://gwyddion.net>.
11. Myerson A.S. Handbook of Industrial Crystallization. – Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002. – 329 p.