

Е.О.Коломієць\*, Ю.С.Дзязько, Т.В.Мальцева

## ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ІОНООБМІННИХ МАТЕРІАЛІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, 03142, Київ, Україна*

\* e-mail: [kolomiyetsy@gmail.com](mailto:kolomiyetsy@gmail.com)

Огляд присвячено умовам створення і функціональним властивостям органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, які у вигляді сорбентів і мембран можуть бути застосовані у процесах розділення, а також очищення води і комбінованих розчинів технологічного походження. Розглянуто структуру повітряно-сухих і гідратованих органічних іонообмінних полімерів, умови створення органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, їх складові, взаємодію складових і відповідну класифікацію. Структуру гідратованих іонообмінних матеріалів адекватно описує кластерно-канальна модель Хсу та Гірке. Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. Стосовно функціональних властивостей органо-неорганічних матеріалів наведені дані щодо впливу форми та розміру наночастинок неорганічної складової на електропровідність композитів, приклади застосування органо-неорганічних сорбентів у іонообмінних колонках, ефективні коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну двозарядних катіонів металу ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) на  $H^+$  органо-неорганічних сорбентів, здебільшого, органічного катіоніту Dowex HCR-S з інкорпорованими частинками гідрофосфату цирконію. Показано перспективність застосування таких матеріалів в іонообмінних і мембранних процесах розділення і очищення водних розчинів, а також для ефективного вибіркового вилучення цільових іонів.

**К л ю ч о в і с л о в а:** розділення іонів, органо-неорганічні іонообмінні матеріали, пориста структура полімерів, електропровідність, коефіцієнти дифузії.

*ВСТУП.* Синтез органо-неорганічних композиційних мембран і сорбентів, які характеризуються селективністю і високими транспортними властивостями по відношенню до цільових цінних або токсичних іонів, є актуальним науковим завданням у зв'язку з викликами як екології, так і ресурсозбереження. Поєднання органічної іонообмінної складової з високими транспортними характеристиками із селективними неорганічними іонообмінними сорбентами (гідратовані оксиди, фосфати тощо) є перспективним напрямком досліджень з ефективного розділення або вибіркового вилучення цільових іонних компонентів водних розчинів із прийнятними технологічними характеристика-

ми (швидкість обміну і перенесення іонів).

Мета огляду — системне викладення структури органічних полімерів, умов створення і головних функціональних властивостей органо-неорганічних іонообмінних матеріалів, які у вигляді сорбентів і мембран можуть бути застосовані у процесах розділення, а також очищення комбінованих розчинів технологічного походження і води.

### Структура органічних іонообмінних полімерів

*Структура повітряно-сухих іонообмінних полімерів.* Сухі іонообмінні матеріали містять неоднорідності різного розміру, які утворюють-

ся при синтезі полімеру [1–5]. Як теоретично доведено Ейзенбергом [1], диполь-дипольна взаємодія між іонними парами (фіксований іон –протиіон) приводить до формування мультиплету (кластеру), що містять за різними оцінками 2–8 іонних пар [1, 6]. Нанорозмірні неоднорідності у сухих полімерах були визначені за допомогою методу малокутового розсіювання рентгенівських променів або нейтронів [7–10]. Як правило, на кривих розсіювання спостерігаються два піки при  $0.01\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Це свідчить про те, що розмір менших неоднорідностей становить декілька нанометрів, а більших — декілька десятків нанометрів. Найменші неоднорідності є кластерами, а більші пов'язані з кристалічністю (чим більша кристалічність, тим більш вираженим є максимум) [9]. Нанорозмірні неоднорідності можуть бути візуалізовані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). У цьому випадку протиіони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  мають бути частково заміщені відповідно катіонами перехідного металу або аніонами, які містять такий метал [11]. Неоднорідності, що пов'язані з кристалічністю, мають бути відтінені інкорпорованими неорганічними частинками. Ці утворення можна спостерігати на зображеннях, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Для досліджень повітряно-сухих іонообмінних полімерів застосовано методи ртутної порометрії та капілярної конденсації (метод адсорбції азоту) [12–14]. Згідно з отриманими результатами, мікро- та мезопори у таких матеріалах практично відсутні. Проте для макропористих смол знайдено досить великий об'єм мікро- та мезопор (близько  $0.2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) [15, 16]. Можливо, це пов'язано з більшою доступністю склоподібних областей полімеру у макропористих смолах. У випадку гелевих матеріалів ці ділянки є практично недоступними для адсорбату.

*Структура гідратованих іонообмінних полімерів.* На початку 80-х років Хсу та Гірке запропонували кластерно-каналну модель, що адекватно описує структуру гідратованих іонообмінних матеріалів (рис. 1). Незважаючи на певний критицизм та альтернативні підходи [17–19], систематизовані у роботі [20], мо-

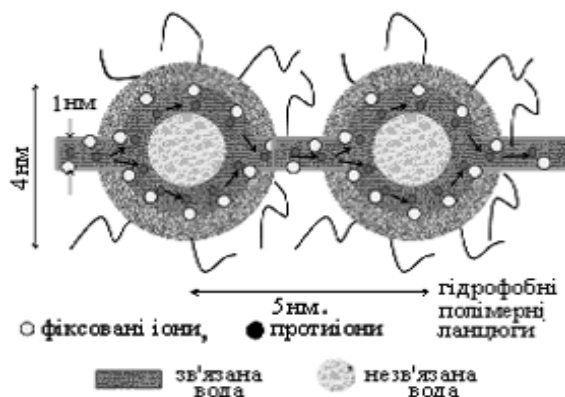


Рис. 1. Кластерно-канална модель іонообмінних матеріалів.

дель Хсу та Гірке є загальноприйнятою вже багато років як концептуальна основа для інтерпретації функціональних властивостей мембран типу Nafion, особливо для моделювання переносу іонів та води. Кластерно-канална модель набула подальшого розвитку. Розроблено підходи, які передбачають наявність паралельних кластерно-каналних траєкторій [21], а також агломерацію кластерів [9]. Підхід Хсу–Гірке було застосовано не лише для гомогенних мембран на основі фторвуглецевих полімерів, але також й до інших іонообмінних матеріалів, таких як іонообмінні смоли та гетерогенні мембрани [22–26].

Кластери та канали містять зв'язану воду (гідратні оболонки фіксованих іонів, тобто функціональних груп, та коіонів), яка локалізована біля стінок пор. Товщина шару зв'язаної води становить 1.5 нм [24]. Центр кластерів заповнений незв'язаною водою. Перенос іонів у зв'язаній воді відбувається набагато повільніше, ніж у незв'язаній, де рухливість іонів є такою ж, як і у водному розчині. Зв'язана вода у кластерах уповільнює перенос іонів, таким чином, рідину у цих порах інколи відносять до пограничної. Рухливість іонів у цих порах є меншою, ніж у водному розчині, проте вищою, ніж у зв'язаній воді. Іншими словами, розмір кластерів, а також співвідношення об'ємів кластерів та каналів визначають швидкість переносу іонів.

Тим не менш, ця точка зору знаходиться

у протиріччі з даними роботи [27]. Згідно з підходом, який пропонується авторами цієї статті, перенос іонів відбувається у водному розчині, локалізованому в кластерно-каналній системі, де розподіл проти- та коіонів є нерівномірним. Наприклад, у випадку катіоніту, такий розподіл зумовлено негативним зарядом стінок пор, який досягається за рахунок фіксованих іонів. Негативний заряд компенсується позитивно зарядженими протиіонами. Товщина Дебаївського подвійного електричного шару становить приблизно 1 нм. Із цього шару виключені аніони та неполярні молекули. Коли матеріал знаходиться у контакті з достатньо концентрованим розчином, електронейтральний розчин є локалізованим у центрі пори (такий розчин містить еквівалентні концентрації катіонів та аніонів). Електрична провідність іонообмінного матеріалу визначається переважно переносом протиіонів у Дебаївському шарі уздовж стінок пор. Коіони та неполярні молекули рухаються у розчині в центрі пори.

Якщо іоніт знаходиться у контакті з низькоконцентрованим розчином або з чистою водою, дифузні складові внутрішньопорових подвійних електричних шарів є перекритими. Іншими словами, іони можуть рухатися не лише уздовж стінок кластерів, але й у незв'язаній воді через центри цих пор. У цьому випадку співвідношення об'ємів кластерів та каналів відіграє ключову роль, оскільки рухливість іонів у зв'язаній та незв'язаній воді є різною. Однак підхід авторів [27] є важливим для іонообмінних мембран, які використовуються для електродіалізу, оскільки принаймні одна сторона мембрани знаходиться в контакті з достатньо концентрованим розчином.

Окрім транспортних пор, пориста структура набряклих іонообмінних матеріалів включає також міжгелеві проміжки, які формуються пучками гідрофобних фрагментів полімерних ланцюгів. Іншими елементами пористої структури є макропори, які наявні й у повітряно-сухому полімері. Ці пори відносяться до дефектів структури. У деяких випадках вони спрямовано формуються в процесі синтезу (макропористі іонообмінні смоли). Гетерогенним

мембранам притаманні також пори, розмір яких досягає декількох десятків мікрон. Вони є порожнинами між іонообмінною складовою та зв'язуючим. Всі ці пори можуть бути заповнені нейтральним розчином. Як впливає з вимірювань електричної провідності, внесок до переносу заряду іонів нейтрального розчину є вкрай незначним [24]. Це зумовлює селективність іонообмінних мембран лише до катіонів або лише до аніонів. Теоретично показано, що число переносу заряджених частинок відповідає внеску кластерів та каналів (долі об'єму) до загальної пористості [28]. Об'єм пор, радіус ( $r$ ) яких є меншим ніж 10 нм, визначає зарядову селективність мембран. Експериментальне підтвердження цієї гіпотези наведено у роботі [14].

Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. У залежності від розташування частинок вони здатні безпосередньо або опосередковано впливати на перенос іонів. Варто зауважити, що частинки неорганічних іонітів є додатковим джерелом рухливих іонів (протиіонів). Протиіони функціональних груп неорганічних іонітів, як і фіксовані іони, є осмотичними центрами, які можуть суттєво впливати на тиск набухання у тих або інших порах іонообмінного полімеру, і, таким чином, впливати на розмір та об'єм пор полімеру. Відомості про цю важливу характеристику полімерів наведено далі.

*Осмотичний тиск набухання.* Як показано Гельферихом [29], осмотична теорія набухання передбачає наявність концентрованого електроліту у транспортних порах (в основному, протиіонів), коли іонообмінний матеріал знаходиться у контакті навіть із чистою водою. "Розчин" є схильним до розведення. У цьому випадку Дебаївські шари у кластерах є перекритими, таким чином, всі транспортні пори заповнені "розчином".

У рамках макроскопічної моделі тенденція "розчину" до розведення розглядається з позиції різниці осмотичних тисків рідини в об'ємі іонообмінного матеріалу та поза ним (моделі Глюкауфа та Грегора, які детально викла-

дені у монографії [29]). Стверджується, що осмотичний тиск в іонообмінному матеріалі є вищим, ніж зовнішній тиск, якщо іоніт або мембрана урівноважені з розчинником або його парою. Різниця між тисками відповідає тиску набухання ( $\pi$ ). Цей параметр є характерним для полімерних іонообмінних матеріалів, які змінюють свій об'єм при набуханні. Таким чином, величину не можна відносити до тиску набухання гелю в об'ємі, обмеженому жорсткими стінками посудини, як у випадку полімерів [30]. Коли вміст води в іоніті підвищується, осмотичний тиск знижується у відповідності з рівнянням [29]:

$$\pi v_{\text{H}_2\text{O}} = -RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

де  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активність води в іоніті (цей термодинамічний параметр відноситься до незв'язаної води),  $R$  — універсальна газова стала,  $T$  — температура,  $v_{\text{H}_2\text{O}}$  — парціальний мольний об'єм води. Зовні гранул або мембран  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , а в об'ємі —  $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$  (цю величину розраховано у роботі [31]).

Одночасно з підвищенням вмісту води в іоніті зростає тиск зі сторони еластичних стінок пор. Величина цього тиску може бути розрахована кількісно, наприклад, в рамках теорії Флорі–Рейнера [32]. Набухання припиняється, коли цей тиск та осмотичний тиск стають рівними. Величина  $\pi$ , яка відповідає вмісту води у різних зразках аналогічного складу (тиск набухання в одному з них є відомим), розраховують [29] як:

$$RT \ln(P'/P'') = (\pi' - \pi'') v_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

де  $P$  — тиск пари, штрихи відносяться до зразків з відомим та невідомим тиском набухання. Як приклад, на рис. 2 наведено залежності тиску набухання від співвідношення  $P/P_x$  (тут  $P_x$  — тиск насиченої пари) зразків сильнокислотних гелевих смол Dowex із різним вмістом зшиваючого агента (дивінілбензолу, ДВБ). Ізотерми адсорбції води зсунуті у бік більшого вмісту води для іонітів із меншим ступенем зшивки.

Дані рис. 2 свідчать про вищий осмотичний тиск для сильнозшитих смол у порівнянні

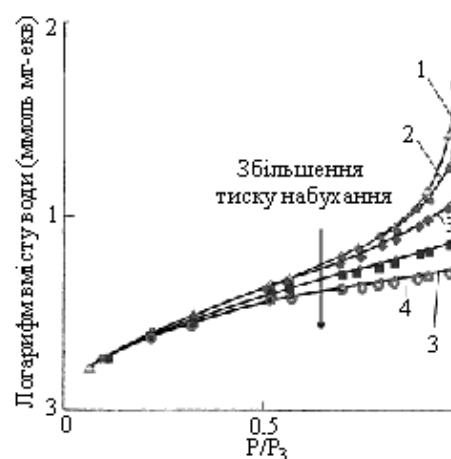


Рис. 2. Ізотерми адсорбції води для гелевих сильнокислотних катіонітів Dowex, які містять різну кількість ДВБ (за даними [29]).

із слабкозшитими (для мембрани Nafion знайдено вищий тиск ніж для іоніту, який містить 8 % ДВБ [33]). Величину  $\pi$  можна оцінити шляхом порівняння ізотерм при  $0 << P/P_x < 1$  із використанням даних тиску набухання для іонітів з різним вмістом ДВБ [29]. Вміст води у різних зразках повинен бути однаковим.

Введення неорганічного іоніту до полімеру приводить до появи додаткових осмотично активних центрів (фіксованих іонів та протиіонів модифікатору). Це, безперечно, впливає на тиск набухання, який визначається за теорією Грегора.

*Дослідження пористої структури іонообмінних полімерів.* Оскільки пориста структура іонообмінних полімерів на нанорівні формується лише при набуханні, для її вивчення необхідні спеціальні методи. Щодо мембран, пікнометричний метод [34] є достатнім для визначення загальної пористості, яка включає й закриті пори. Після оцінки істинної густини загальна пористість визначається із урахуванням величини уявної пористості. Внесок транспортних та нетранспортних пор можна визначити з електричної провідності ( $\kappa$ ) за гетерогенною моделлю [24]:

$$\bar{\kappa} = \kappa_g^a \kappa^{1-a}, \quad (3)$$

$\kappa_g$  — провідність гелевих ділянок;  $\kappa$  — провідність розчину;  $a$  — доля транспортних пор.

Попередньо мембрану урівноважують із розчином певної концентрації. В якості електродів використовують ртуть. Як стверджується у роботі [24], такий підхід дозволяє мінімізувати опір на границі розділу електрод–мембрана. Потім у логарифмічних координатах будують залежність провідності мембрани від провідності розчину. Лінійна ділянка у певному інтервалі к свідчить про те, що величини провідності розчину та мембрани є досить близькими (рівняння (3) є справедливим лише для цих умов). Екстраполяція лінійної ділянки на нульову концентрацію розчину дає величину  $\kappa_g$ , нахил до осі абсцис відповідає параметру  $a$ . Розмір кластерів та каналів може бути визначений методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, як зазначено вище. Виключення опору на границі розділу мембрана–розчин є особливо важливим для оцінки транспортних та не-транспортних пор.

Інформацію про пори радіусом до 100 нм можна отримати за допомогою методу капілярної конденсації (адсорбції води), який передбачає використання пружинних вагів Мак-Бена [35]. Таким способом отримують ізотерми адсорбції–десорбції води. Відповідні дані наведено у монографії Гельфериха [29]. Ізотерми перераховують в інтегральні та диференціальні розподіли пор за радіусами із використанням алгоритму [35].

До інших методів дослідження іонообмінних полімерів відносяться ізопієстичний [36] та термoporометричний (на основі диференційної сканувальної калориметрії, ДСК) [37]. Основні відомості про останній метод, який дає інформацію щодо пор радіусом до 3 мкм, наведено у роботі [14].

Метод еталонної контактної порометрії (ЕКП), який був визнаний ІЮПАК [38], дозволяє визначити пори у дуже широкому інтервалі радіусів (від 1 нм до 100 мкм). ЕКП передбачає гравіметричні вимірювання вмісту робочої рідини (води для полімерних іонообмінних матеріалів) у зразку, який досліджується. Ці вимірювання здійснюються також для пористих керамічних еталонів, між якими розташовано зразок. Для побудови розподілу пор

використовуються дані, які відповідають умовам капілярної рівноваги. Кількість рідини у системі еталон–зразок змінюється при імпрегуванні та сушінні. За умов термодинамічної рівноваги рідини у пористих матеріалах, які знаходяться у контакті, мають однаковий хімічний потенціал. Теоретичні підходи, що стосуються цього методу, та додаткові відомості представлено у роботах [14, 39–41].

### Органо-неорганічні іонообмінні матеріали

*Складові органо-неорганічних матеріалів та їх взаємодія.* В залежності від розташування частинок неорганічної складової у тих або інших елементах структури іонообмінного полімеру органо-неорганічні іонообмінні матеріали можна розподілити на два класи [42, 43]. До класу I відносяться матеріали, компоненти яких поєднані між собою сильними ковалентними або координаційними зв'язками. У цьому випадку неорганічні фрагменти можуть бу-

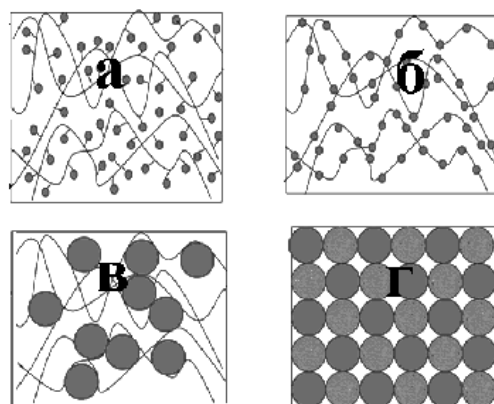


Рис. 3. Органо-неорганічні матеріали класів I (а, б) та II (в, г).

ти вбудованими до основного полімерного ланцюга або привитими до нього (рис. 3). У матеріалах класу II неорганічні частинки або введено до полімеру, або органічна та неорганічна складові існують у формі наночастинок, які поєднані між собою слабкими зв'язками (водневими, ван дер Ваальса,  $\pi$ - $\pi$ - або електростатичною взаємодією).

Ряд методів, які використовуються для синтезу органо-неорганічних композитів, наведе-

но у роботах [42–45]. До таких відносяться: змішування органічного та неорганічного компонентів; введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру; золь–гель метод; прищеплення неорганічних фрагментів до полімерного ланцюга або органічних до неорганічної поверхні; пошарова самоорганізація. Принципово можливі способи одержання мембран полягають у введенні неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру або лиття (casting) мембран із розчину полімеру, в якому дисперговані неорганічні частинки. З практичної точки зору найбільш важливим методом є введення неорганічних частинок до заздалегідь сформованого полімеру, оскільки отримані таким чином композити характеризуються підвищеною гідролітичною, хімічною та механічною стійкістю.

Варто зазначити, що неорганічні частинки можуть бути осажені у полімері як з розчину, так і із золю. Золь–гель композиційні матеріали є дуже цікавими саме з наукової точки зору, оскільки вони характеризуються ієрархічною будовою неорганічної складової у фазі полімеру [46, 47].

Для одержання композиційних матеріалів використовують неорганічні сполуки, які характеризуються іонообмінними властивостями — фосфорвмісні солі та гідратовані оксиди багатовалентних металів, силікагель, гетерополікислот, полісурм'яної кислоти, природні глинисті мінерали. До органічної складової слід віднести стиролдивінілбензол, поліанілін, поліетеркетон, перфторовані полімери та інші матеріали. Використовують навіть полімери біогенного походження, наприклад целюлозу [48]. При створенні композитів застосовують також функціоналізовані наночастинки модифікатору [49].

Золь–гель методом отримують оксиди або фосфати багатовалентних елементів. Серед модифікаторів найбільш розповсюдженими є гідрофосфат цирконію (ГФЦ) та силікагель, що зумовлено доступністю та дешевизною вихідних реагентів для синтезу, простою процедурою одержання золь, а також малим розміром частинок у золях. Силікагель звичайно використовують для затримання води у полімерах за підвищених температур. Це важливо для

композитів, які застосовуються у паливних елементах. Область використання ГФЦ є значно ширшою — цей неорганічний іоніт застосовують також при виготовленні композитів, призначених для іонного обміну та електродіалізу. Гідрофосфат титану (ГФТ) використовують значно рідше, зважаючи на певні труднощі приготування золю, що обумовлено сильним гідролізом титанвмісних іонів. Тим не менш, застосовують золь–гель метод із використанням пропоксиду титану [50].

*Вплив вмісту модифікатору на електропровідність. Теорія перколяції.* Теоретично залежність електричної провідності композиційних матеріалів від вмісту модифікатору повинна відповідати теорії перколяції. Існує ряд підходів, які враховують об'ємну долю складових композиту, електричну провідність модифікатору та матриці, фактор форми інкорпорованих частинок, змочуваність неорганічної та полімерної складової [51]. Теорії пояснюють швидке зростання провідності після певної критичної величини вмісту модифікатора у полімерній матриці (поріг перколяції). Залежність електропровідності від вмісту модифікатору можна розділити на 3 області (рис. 4, а).

При низькому вмісті неорганічної складової електропровідні частинки відокремлені одна від одної, тому провідність композиту близька до провідності матриці. Різке зростання провідності обумовлено формуванням суцільної провідної сітки наповнювача. При більшому вмісті модифікатора його вплив на електропровідність композиту є незначним.

Порівнюємо теоретичні (рис. 4, а) та деякі експериментальні дані (рис. 4, б). Вірогідно, лише дані для композитів на основі полівініліденфториду (ПВДФ) [52] та полі(2,6-діметил-1,4-фенілендіоксид) (ПДФО) [53], які містять похідну ГФЦ [52] та силікагель [53], є найбільш наближеними до перколяційної моделі. Стосовно композиту, який містить непровідний силікагель, високопровідний поліпірол (ППІ) може розглядатися як модифікатор неорганічної матриці [54]. У цьому випадку залежність провідності композиту від вмісту модифікатора відповідає порогу перколяції.

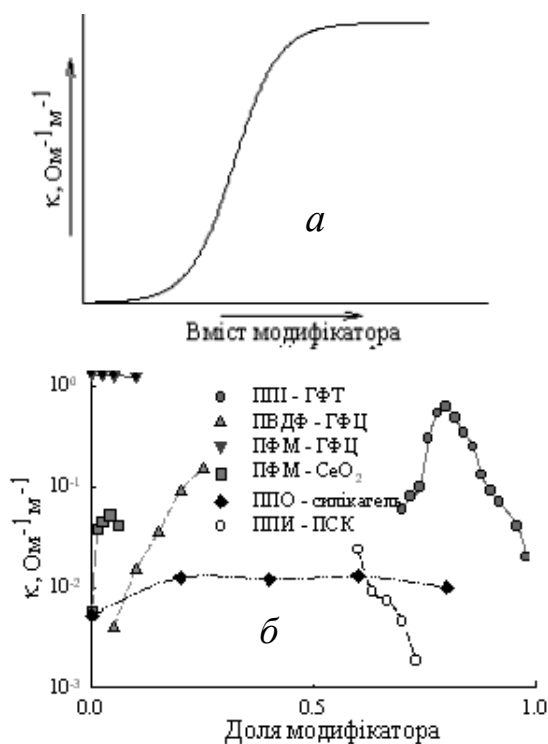


Рис. 4. Теоретична [51] (а) та експериментальна (б) залежності провідності від вмісту неорганічної складової за даними [52–57]. Легенда: ППІ — поліпірол, ПВДФ — полівініліденфторид, ПФМ — перфорована мембрана, ППО — полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксид), ПСК — полісурм'яна кислота.

Перфторована мембрана демонструє зниження провідності зі збільшенням вмісту ГФЦ [55]. Криві для мембрани ППІ–ГФТ [56] та перфорованої мембрани, модифікованої гідратованим діоксидом церію [57], проходять через максимум. Навпаки, крива для композиту на основі сильнокислотної іонообмінної смоли демонструє мінімум [58]. Таким чином, вказані композити не виявляють закономірностей, які передбачені теоріями перколяції. Це, певно, обумовлено негомогенністю структури композитів.

Згідно з даними Tong зі співавторами, зростання електропровідності катіонообмінної смоли зумовлено збільшенням вмісту неагрегованих наночастинок, а плато пов'язано з агрегатами [53]. Аналогічно, інкорпоровані наночастинки ГФЦ покращують електропровідність [58]. Навпаки, агрегати та агломерати зменшують провідність іонообмінної смоли після першого

циклу модифікування [47, 58]. Подальше введення агломератів наночастинок приводить до збільшення електропровідності внаслідок розтягування транспортних пор [47]. Внесок до електропровідності протиіонів, які локалізовані у цих утвореннях, є вкрай незначним [47, 58]. Тим не менш, великі частинки впливають на перенос іонів опосередковано, такий вплив реалізується при трансформації пористої структури полімерної складової.

Вплив форми та розміру наночастинок на електропровідність композитів. Muriithi та Лоу дослідили композит ПФМ, який містить частинки силікагелю різної форми [58]. Найменші частинки ( $\approx 20$  нм) підвищують електропровідність полімеру з  $15$  до  $18 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ , якщо відносна вологість становить  $100\%$ . Великі частинки (до  $\approx 230$  нм) зменшують електропровідність. При відносній вологості  $50\%$  ефект впливу розміру частинок на електропровідність не спостерігається.

Електропровідність композиційних мембран залежить також від форми інкорпорованих частинок. Вплив силікагелевих волокон на зменшення електропровідності сульфатованого поліариленетерсульфону є більш вираженим у порівнянні з глобулярними частинками [59]. Однак композит, який містить волокна, демонструє найменшу енергію активації та найменшу зміну об'єму при набуханні.

Морфологія частинок визначається кількістю неорганічної складової у реакційній суміші, як відзначають Osslander зі співавторами [60]. Силікагелеві волокна формуються у полі(2,2'-метафенілен-5,5'-добензамідазолі), якщо вміст тетрасилоксану у реакційній суміші становить  $40\%$ . Зростання вмісту неорганічної складової призводить до формування ізольованих глобулярних частинок. Деструкція композиту, який містить волокна, відбувається більш повільно, у порівнянні із композитом, модифікованим глобулярними частинками. Більш повільною є дифузія метанолу у такому матеріалі. Проте не зафіксовано впливу форми частинок та кількості модифікатора на електропровідність композиту.

Підвищення вмісту  $\text{TiO}_2$  [61] або силікагелю [62] у полімерних матрицях зменшує потік

**Ефективні коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну двозарядних катіонів металу на Н<sup>+</sup>**

| Іоніт   | Розмір гранул <sup>1</sup> , мкм | Іон              | $D_{I-II,eff}$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>                   | Літера-тура       |
|---|----------------------------------|------------------|--|-------------------|
| Поліамід + ГФЦ  | 125                              | Zn <sup>2+</sup> | $7.81 \cdot 10^{-13}$  | [67]              |
|   |                                  | Pb <sup>2+</sup> | $1.17 \cdot 10^{-12}$  |                   |
|   |                                  | Cu <sup>2+</sup> | $4.88 \cdot 10^{-13}$  |                   |
|   |                                  | Ca <sup>2+</sup> | $(4.31 \cdot 10^{-12}); 1.22 \cdot 10^{-12} - 2.68 \cdot 10^{-12}$ |                   |
| Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (агрегати, агломерати)                            | (530); 630—880                   | Ni <sup>2+</sup> | $(2.32 \cdot 10^{-12}); 5.30 \cdot 10^{-13} - 9.20 \cdot 10^{-13}$ | [64]              |
|   |                                  | Cd <sup>2+</sup> | $(2.43 \cdot 10^{-11}); 2.50 \cdot 10^{-11} - 4.34 \cdot 10^{-11}$ | [66]              |
| Смола Dowex HCR-S + ГФЦ (неагреговані наночастинки, агрегати, агломерати) | (530); 660                       | Ni <sup>2+</sup> | $(7.80 \cdot 10^{-12}); 2.40 \cdot 10^{-12} - 5.50 \cdot 10^{-12}$ | [56]              |
|   |                                  | Ca <sup>2+</sup> | $3.90 \cdot 10^{-13}$  | [68] <sup>2</sup> |
| Полі- <i>o</i> -толуїдін + фосфат торію                                   | 125                              | Ba <sup>2+</sup> | $3.90 \cdot 10^{-13}$  |                   |
|   |                                  | Mn <sup>2+</sup> | $9.76 \cdot 10^{-13}$  |                   |
|   |                                  | Zn <sup>2+</sup> | $6.51 \cdot 10^{-13}$  |                   |
|   |                                  | Ni <sup>2+</sup> | $3.90 \cdot 10^{-13}$  |                   |
|   |                                  | Mg <sup>2+</sup> | $6.51 \cdot 10^{-13}$  |                   |
| Поліанілін + ГФЦ–ГФТ  | 125                              | Ca <sup>2+</sup> | $4.88 \cdot 10^{-13}$  | [69] <sup>2</sup> |

<sup>1</sup> Дані у дужках відносяться до немодифікованої смоли; <sup>2</sup> джерело містить лише вихідні експериментальні дані, аналіз яких дозволяє розрахувати коефіцієнти дифузії.

метанолу, а також протонну провідність композиційних мембран. Навпаки, вказані неорганічні компоненти, які функціоналізовані групами SO<sub>3</sub>H, підвищують електропровідність полімерів та пригнічують дифузію метанолу [61, 63]. Незважаючи на неоднозначний вплив неорганічних частинок на провідність полімерів, відмічається їх позитивна роль, що полягає у розширенні інтервалу робочих температур, які можуть досягати навіть 160 °С [60, 63].

Оскільки органо-неорганічні іонообмінні матеріали характеризуються не тільки значною електропровідністю, але й великою обмінною ємністю, електропровідність, особливо заміщених форм іонітів, є непрямим методом, за результатами якого можна прогнозувати швидкість сорбції іонів. Швидкість переносу іонів визначається або градієнтом електричного потенціалу (електромембранні процеси), або градієнтом концентрації (сорбція). В обох випадках потік іонів в іонообмінному матеріалі є прямопропорційним коефіцієнту їх дифузії. Наяв-

на в літературі інформація, яка стосується останніх, наведена далі.

**Органо-неорганічні іоніти для сорбційного вилучення іонів з водних розчинів**

Швидкість сорбції іонів визначається як полімерною, так і неорганічною складовими. Порядок величин коефіцієнтів дифузії двозарядних іонів становить  $10^{-12} - 10^{-13}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> для матеріалів різного складу та морфології (таблиця). У випадку іонообмінної смоли, що містить неагреговані наночастинки неорганічного іоніту, їх агрегати та агломерати, знайдено, що модифікатор пришвидшує перенос іонів Cd<sup>2+</sup> у динамічному режимі [47] та уповільнює рух іонів Ni<sup>2+</sup> статичному [64]. Останнє обумовлено гідролізом іонів Ni<sup>2+</sup> в іонітах та їх комплексоутворенням з функціональними групами [65], проте взаємодія не уповільнює перенос іонів Cd<sup>2+</sup> [47, 66].

Коефіцієнт дифузії іонів, які обмінюються, є одним з основних факторів, що впливають



на швидкість іонного обміну у динамічному режимі [29]. Іншими факторами є обмінна ємність іоніту, його селективність та концентрація фіксованих іонів (дисоційованих функціональних груп).

На протипагу немодифікованим іонітам та індивідуальному ГФЦ, для композиту, який містить неагреговані наночастинки, притаманні більш високі обмінна ємність та коефіцієнт дифузії іонів  $\text{Cd}^{2+}$  [66]. При видаленні цих іонів з води, яка містить також іони жорсткості та органіку, цей композит демонструє більш високу ємність до проскоку, ніж немодифікований полімер. Аналогічні результати спостерігалися для композиту на основі макропористої смоли D-001, модифікованої великими частинками ГФЦ [15, 16]. У цьому випадку матеріал можна порівняти із композитом на основі полістиролу, який містить ГФЦ.

Проте варто зазначити, що в деяких випадках швидкість сорбції на органо-неорганічних іонітах лімітується хімічною взаємодією іонів з функціональними групами. Такі закономірності знайдено, наприклад, для сорбції катіонних [68, 69] та аніонних [70] сполук U(VI) на катіонообмінній смолі, модифікованій ГФЦ [68, 69] та аніонообмінній, що містить гідратований діоксид цирконію. Однак сорбція відбувається досить швидко: у статичних умовах 50 % іонів видаляється менш ніж за годину [69]. Іоніти, які містять неагреговані наночастинки, характеризуються більшою швидкістю сорбції [69] у порівнянні з матеріалами, модифікованими агрегатами та агломератами наночастинок [68, 69]. Хімічна взаємодія може полягати в утворенні комплексів функціональних груп з іонами, що сорбуються [65], у формуванні недисоційованих пар фіксований іон–протиіон, а також у перерозподілі молекул води гідратних оболонок фіксований іон–протиіон. Останні два фактори, ймовірно, забезпечують підвищену селективність аніонообмінних смол, модифікованих гідратованими оксидами багатовалентних металів, до арсенат-іонів [71–74]. Адсорбція катіонних барвників можлива за рахунок електростатичної взаємодії органічних катіонів з функціональними групами полімерної та неорганіч-

ної складових, а також внаслідок адсорбції на гідрофобних ділянках полімеру [75]. Відзначається селективність композитів до іонів  $\text{UO}_2^{2+}$  [68] та  $\text{Ni}^{2+}$  [75]. У випадку великих іонів уранілу показано, що селективність обумовлена утворенням у полімерній складовій мікропор, розмір яких є співставним із розміром сорбованих іонів. Це підтверджується відповідності ізотерм сорбції на композитах моделі Дубініна–Радушкевича.

Комплекс функціональних властивостей композитів на основі полімерних іонітів, який включає високу рухливість протиіонів, значну обмінну ємність та селективність, дозволяє використовувати їх для електромембранного виділення токсичних компонентів із розбавлених водних розчинів [76–78]. Такі процеси поєднують іонний обмін та міграцію іонів у фазі іоніту під дією градієнту потенціалу. У порівнянні з традиційним іонним обміном видалення іонів відбувається безперервно, оскільки функцію регенеруючого агента виконує електричний струм. Так, наприклад, органо-неорганічні катіоніти, модифіковані наночастинками ГФЦ, використані для виділення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  [76] та  $\text{Cd}^{2+}$  [77] з води, яка містить надлишок іонів жорсткості. Аніоніт, модифікований гідратованим діоксидом цирконію, застосовано для видалення хромат-іонів з розчину, який моделює промивні води гальванічних ванн [78].

*ВИСНОВКИ.* Сухі іонообмінні матеріали містять неоднорідності різного розміру, які утворюються при синтезі полімеру, причому найменші неоднорідності є кластерами, а більші пов'язані з кристалічністю. Структуру гідратованих іонообмінних матеріалів адекватно описує кластерно-канална модель Хсу та Гірке. Число переносу заряджених частинок відповідає внеску кластерів та каналів (долі об'єму) до загальної пористості. Розмір кластерів та каналів може бути визначений методом малокутового розсіювання рентгенівських променів. Складна пориста структура іонообмінних полімерів зумовлює можливість формування неорганічних частинок у тих або інших порах. Введення неорганічного іоніту до полімеру приводить до появи додаткових осмотично активних центрів

(фіксованих іонів та протиіонів модифікатора), які впливають на тиск набухання композитів, що, вочевидь, впливає на швидкість переносу іонів.

Органо-неорганічні іоніти характеризуються не тільки значною обмінною ємністю та селективністю, але й досить великими ефективними коефіцієнтами дифузії двозарядних катіонів. Іншими словами, сорбція на таких іонітах відбувається досить швидко. Це вказує на перспективність застосування таких матеріалів в іонообмінних і мембранних процесах розділення і очищення водних розчинів, а також, у випадку високої селективності неорганічної складової, для вибіркового вилучення цільових іонів.

#### ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Е.А.Коломиец\*, Ю.С.Дзязько, Т.В.Мальцева

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина  
\* e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Обзор посвящен условиям создания и функциональным свойствам органо-неорганических ионообменных материалов, которые в виде сорбентов и мембран могут быть применены в процессах разделения, а также очистки воды и комбинированных растворов технологического происхождения. Рассмотрены структура воздушно-сухих и гидратированных органических ионообменных полимеров, условия создания органо-неорганических ионообменных материалов, а также их составляющие, взаимодействие составляющих и соответствующая классификация. Сухие ионообменные материалы содержат неоднородности разного размера, образующиеся при синтезе полимера, причем самые маленькие неоднородности представляют собой кластеры, а большие связаны с кристаллическостью. Структуру гидратированных ионообменных материалов адекватно описывает кластерно-канальная модель Хсу и Гирке. Число переноса заряженных частиц соответствует вкладу кластеров и каналов (доли объема) в общую пористость. Размер кластеров и каналов может быть определен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Сложная пористая структура ионообменных полимеров предопределяет возможность фор-

мирования неорганических частиц в тех или иных порах. Введение неорганического ионита в полимер приводит к появлению дополнительных осмотически активных центров (фиксированных ионов и противоионов модификатора), которые влияют на давление набухания композитов. Относительно функциональных свойств органо-неорганических материалов приведены данные о влиянии формы и размера наночастиц неорганической составляющей на электропроводность композитов, примеры применения органо-неорганических сорбентов в ионообменных колонках, а также эффективные коэффициенты диффузии, соответствующие обмену двухзарядных катионов металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) на  $H^+$  органо-неорганических сорбентов, в основном органического катионита Dowex HCR-S с инкорпорированными частицами гидрофосфата циркония. Показана перспективность применения таких материалов в ионообменных и мембранных процессах разделения и очистки водных растворов, а также в процессах эффективного выборочного извлечения целевых ионов.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** разделение ионов, органо-неорганические ионообменные материалы, пористая структура полимеров, электропроводность, коэффициенты диффузии.

#### ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND SORPTION PROPERTIES OF THE COMPOSTES BASED ON ION EXCHANGE POLYMERS

Е.О.Kolomiyets\*, Yu.S.Dzyazko, T.V.Maltseva

*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine  
\* e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

The review is devoted to the conditions for the creation and functional properties of organic-inorganic ion-exchange materials, which in the form of sorbents and membranes can be applied in the processes of separation, as well as the purification of water and combined solutions of technological origin. The structure of air-dry and hydrated organic ion-exchange polymers, conditions for the creation of organic-inorganic ion-exchange materials, as well as their components, interaction of components and the corresponding classification are considered. Dry ion-exchange materials contain heterogeneities of different sizes, which are formed during the synthesis of polymer, with the smallest heterogeneities represent clusters, and the larger ones are related to crystallinity. The structure of hydrated ion-

exchange materials adequately describes the cluster-channel model of Hsu and Girke. The number of charged particles transferred corresponds to the contribution of clusters and channels (volume fractions) to total porosity. The size of the clusters and channels can be determined by the method of small-angle X-ray scattering. The complex porous structure of ion-exchange polymers makes it possible to form inorganic particles in the one's pores. The introduction of inorganic ion exchangers into the polymer leads to the appearance of additional osmotically active centers (fixed ions and antimony modifiers) that influence the compression pressure of composites. Regarding the functional properties of organic-inorganic materials, data on the influence of the form and size of the nanoparticles of the inorganic component on the electrical conductivity of composites, examples of the use of organic-inorganic sorbents in ion-exchange columns, and also effective diffusion coefficients corresponding to the exchange of two-charge metal cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) on  $H^+$  organo-inorganic sorbents, for the most part, organic cationite Dowex HCR-S with incorporated particles of zirconium hydrophosphate, are presented. The prospect of application of such materials in ion-exchange and membrane processes of separation and purification of aqueous solutions, as well as in the processes of efficient selective extraction of target ions, is shown.

**К е y в о р д s:** separation of ions, organic-inorganic ion exchange materials, porous structure of polymers, electrical conductivity, diffusion coefficients.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Yeager H.L., Eisenberg A. Perfluorinated Ionomer Membranes // ACS Symposium Series. N 180. -Washington: Am. Chem. Soc., 1982. -P. 1.
2. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes // J. Membr. Sci. -1983. -**13**, № 3. -P. 307–326.
3. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Y.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry // Adv. Colloid. Interface Sci. -2015. -**222**. -P. 425–435.
4. Eisenberg A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach // Macromolecules. -1970. -**3**, № 2. -P. 147–154.
5. Weiss R.A., Macknight W.Y., Lundberg R.D. Structure and application of ion containing polymers // ACS Symposium Series. -N 302. -Washington: Am. Chem. Soc., 1986. -P. 2–19.
6. Dreifus B. Clustering and hydration in ionomers // ACS Symp. Series. -N 302. -Washington: Am. Chem. Soc., 1985. -P. 103–119.
7. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. I. Origin of two scattering maxima // Macromolecules. -1983. -**14**. -P. 1309–1315.
8. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J. et al. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Pt I // J. Mater. Sci. -2000. -**35**, № 20. -P. 5111–5119.
9. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J. et al. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Pt II // J. Mater. Sci. -2000. -**35**, № 20. -P. 5120–5129.
10. Young S.K., Trevino S.F., Beck Tan N.C. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents // J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys. -2002. -**40**, № 4. -P. 387–400.
11. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Y.M. et al. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles // Russ. J. Electrochem. -2013. -**49**, № 3. -P. 209–215.
12. Dobrevsky J., Zvezdov A. Investigation of pore structure of ion exchange membranes // Desalination. -1979. -**28**, № 3. -P. 283–289.
13. Kun. K.A., Kunin R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. -1967. -**16**, № 3. -P. 1457–1469.
14. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D. et al. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique // Adv. Colloid. Interface Sci. -2017. -**246**. -P. 196–216.
15. Jia K., Pan B., Lv L., Zhang Q. et al. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for enhanced lead removal from waters // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**331**, № 2. -P. 453–457.
16. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C. et al. A comparative study on  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger // J. Hazardous Mater. -2008. -**152**. -P. 469–475.
17. Eikerling M., Kornyshev A.A., Stimming U.J. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**, № 50. -P. 10807–10820.
18. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes I. A Macrohomogeneous Mathematical Model // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**, № 3. -P. 886–893.
19. Wescott J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membra-

- nes // J. Chem. Phys. -2006. -**124**, № 13. -134702. <https://doi.org/10.1063/1.2177649>
20. *Mauritz K.A., Moore R.B.* State of Understanding of Nafion // Chem. Rev. -2004. -**104**, № 10. -P. 4535–4585.
  21. *Schmidt-Rohr K., Chen Q.* Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // Nature Mat. -2008. -**7**. -P. 75–83.
  22. *Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M. et al.* // J. Appl. Chem. USSR. -1985. -**58**, № 10. -P. 2029–2033.
  23. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Vol'fkovich Yu.M. et al.* // Russ. J. Electrochem. -1994. -**30**, № 3. -P. 329–335.
  24. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure // Adv. Colloid. Interface Sci. -2008. -**139**. -P. 328.
  25. *Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I.* Ion transfer in ion-exchange and membrane materials // Russ. Chem. Rev. -2003. -**72**, № 5. -P. 393–421.
  26. *Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V.* Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application // Nanotech. in Russia. -2009. -**4**, № 3–4. -P. 137–159.
  27. *Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G.* In Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules / Eds. Ciferri A., Perico A. -New Jersey: Wiley, Hoboken. - 2012. -P. 267–335.
  28. *Vol'fkovich Y.M.* Influence of the electric double layer on the internal interfaces in an ion-exchanger on its electrochemical and sorption properties // Soviet Electrochem. -1984. -**20**, № 5. -P. 621–628.
  29. *Helfferrich F.* Ion exchange. Second ed. -New-York: Dover Publ., 1995.
  30. *Mark J.E.* Physical Properties of Polymers Handbook. Second ed. -New-York: Springer-Verlag, 2007.
  31. *Kimoto K.* Water absorption and Donnan equilibria of per-fluoroionomer membranes for the chlor-alkali process // Electrochem. Sci. Tech. -1983. -**130**, № 2. -P. 334–341.
  32. *Flory P.J., Rehner J.J.* Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling // J. Chem. Phys. -1943. -**11**, № 11. -P. 521–526.
  33. *Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M.* Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at  $298 \pm 1$  K // J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1988. -**1**, № 84. -P. 2047–2056.
  34. *Nussinovitch A.* Polymer Macro- and Micro-Gel Beads: Fundamentals and Applications. -New York, Dordrecht Heidelberg, London: Springer, 2010.
  35. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. -London: Academic Press, 1991.
  36. *Harland C.E.* Ion exchange theory and practice. second ed., Cambridge: Royal Soc. Chem. Publ., 1994.
  37. *Brun M., Quinson J.-F., Blanc R. et al.* Characterisation texturale de resines en milieu reactionnel // Macromol. Chem. Phys. -1981. -**182**, № 3. -P. 873–882.
  38. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials // Pure Appl. Chem. -2011. -**84**, № 2. -P. 107–136.
  39. *Vol'fkovich Yu.M., Bagotsky V.S.* Experimental methods for investigations of porous materials and powders // Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. Eds. Vol'fkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. -London, Heidelberg, New York, Dordrecht: Springer, 2014. -P. 1–8.
  40. *Vol'fkovich Yu.M., Sosenkin V.E.* Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics // Russ. Chem. Rev. -2012. -**81**, № 10. -P. 936–959.
  41. *Vol'fkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* Application of the standard porosimetry method for nanomaterials // Int. J. Nanotech. -2005. -**2**, № 3. -P. 292–302.
  42. *Tripathi B.P., Shahi V.K.* Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications // Progr. Polymer Sci. -2011. -**36**, № 7. -P. 945–979.
  43. *Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M.* Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites // J. Mater. Chem. -2005. -**15**, № 35–36. -P. 3559–3592.
  44. *Rezakazem M., Sadrzadeh M., Mohammadi T., Matsuura T.* Methods for the preparation of organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells // Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes. Eds. Inamuddin M.A., Asiri A.M. -Switzerland: Springer, 2017. -P. 311–325.
  45. *Jones D.J., Roziere J.* Fuel cell technology and applications // Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications. Eds. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. Vol. 3. -Chichester: Wiley, 2003. P. 447–455.
  46. *Lu Yu.-K., Yan X.-P.* An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution // ACS Publ., Anal. Chem. -2004. -**76**, № 2. -P. 453–457.

47. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. -2014. -**198**. -P. 55–62.
48. Rathore B.S., Sharma G., Pathania D., Gupta V.K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cellulose acetate–tin (IV) phosphate nanocomposite // Carbohydr. Polymers. -2014. -**103**. -P. 221–227.
49. Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. Plasma Polymer-Functionalized Silica Particles for Heavy Metals Removal // ACS Appl. Mater. Interfaces. -2015. -**7**, № 7. -P. 4265–4274.
50. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S. et al. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs // J. Membr. Sci. -2009. -**345**, № 1–2. -P. 305–314.
51. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites // Composites Sci. Technol. -2016. -**123**. -P. 17–31.
52. Casciola M., Alberti G., Ciarletta A. et al. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 39–40. -P. 2985–2989.
53. Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes // Appl. Mater. Interfaces. -2017. -**9**, № 15. -P. 13491–13499.
54. Khan A.A., Alam M.M., Inamuddin M.F. Electrical conductivity and ion-exchange kinetic studies of a crystalline type ‘organic–inorganic’ cation-exchange material: polypyrrole/polyantimonic acid composite system, (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (–C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NH–) ·nH<sub>2</sub>O // J. Electroanal. Chem. -2004. -**572**, № 1. -P. 67–78.
55. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S. et al. Novel organic–inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs // J. Membr. Sci. -2009. -**345**, № 1–2. -P. 305–314.
56. Khan A.A., Paquiza L. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric–inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate // Synth. Metals. -2011. -**161**, № 9–10. -P. 899–905.
57. Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K. et al. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria // Nanotechnologies in Russia. -2013. -**8**, № 7–8. -P. 461–465.
58. Muriithi B., Loy D.A. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stober Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification // Membranes. -2016. -**6**, № 1. -P. 12–17.
59. Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M. et al. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology // J. Membr. Sci. -2014. -**450**. -P. 235–241.
60. Ossianer T., Heinzl C., Gleich S. et al. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane // J. Membr. Sci. -2014. -**454**. -P. 12–19.
61. Xu T., Hou W., Shen X. et al. Sulfonated titania submicrospheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability // J. Power Sour. -2011. -**196**, № 11. -P. 4934–4942.
62. Feng Sh., Shang Yu., Liu G. et al. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells // J. Power Sour. -2010. -**195**, № 19. -P. 6450–6458.
63. He Y., Fu Yu., Geng L. et al. A facile route to enhance the properties of polymer electrolyte-based organic–inorganic hybrid proton exchange membranes // Solid State Ionics. -2015. -**283**. -P. 1–9.
64. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni<sup>2+</sup> exchange on hybrid inorganic-organic ionites // Russ. J. Phys. Chem. -2012. -**86**, № 6. -P. 913–919.
65. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M. et al. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate // Russ. J. Phys. Chem. -2013. -**87**, № 5. -P. 840–845.
66. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M. et al. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd<sup>2+</sup> ions from diluted solutions // Separ. Sci. Technol. -2013. -**48**, № 4. -P. 2140–2149.
67. Al-Othman Z.A., Alam M.M., Naushad M. Heavy toxic metal ion exchange kinetics: Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon 6,6 Zr(IV) phosphate // J. Ind. Eng. Chem. -2013. -**19**, № 3. -P. 956–960.
68. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A. et al. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations // Desalination and Water Treatment. -2017. -**69**. -P. 142–152.
69. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O. et al. Composite cation-exchange resins containing zirconium

- hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations // *Nanoscale Research Letters*. - 2017. -**12**. -P. 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
70. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I. et al. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // *Springer Proc. Physics*. -2018. -**210**. -P. 3–15.
  71. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV), and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the of arsenic (V) anion // *Int. J. Wastewater Treatment*. -2016. -**2**, № 2. -P. 1–5.
  72. Мальцева Т.В., Коломієць Е.А., Василюк С.Л. Гибридные сорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 4. -С. 386–396.
  73. Мальцева Т.В., Беляков В.Н., Пальчик А.В. и др. Извлечение анионных форм As(V) органомоноорганическими ионитами на основе органических смол оксигидрата Ti // *Химия и технол. воды*. -2017. -**39**, № 2. -С. 148–156.
  74. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // *Appl. Nanoscience*. -2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9>
  75. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volkovich Yu. et al. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers // *Springer Proc. Phys*. -2018. -**214**. -P. 63–77.
  76. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M. et al. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni<sup>2+</sup>-containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers // *Desalination*. -2014. -**342**. -P. 52–60.
  77. Dzyazko Yu.S., Volkovich Y.M., Ponomaryova L.N. et al. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation // *J. Nanosci. Technol*. -2016. -**2**, № 1. -P. 43–49.
  78. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu. et al. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions // *Materials Today: Proceedings*. -2019. -**6**, № 2. -P. 260–269.
  2. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci.* 1983. **13** (3): 307.
  3. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Y.M. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2015. **222**: 425.
  4. Eisenberg A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. *Macromolecules*. 1970. **3** (2): 147.
  5. Weiss R.A., Macknight W.Y., Lundberg R.D. Structure and application of ion containing polymers. *ACS Symposium Series*. N 302. Washington: American Chemical Society. 1986: 2.
  6. Dreifus B. Clustering and hydration in ionomers. *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems, ACS Symposium Series*. **302**: 103, ISBN 13: 9780841209602
  7. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. *Macromolecules*. 1983. **14**: 1309.
  8. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliot A.M.S., Hanna S., Miles M.J. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part I. *J. Mater. Sci.* 2000. **35** (20): 5111.
  9. James P.J., Elliott J.A., McMaster T.J., Newton J.M., Elliot A.M.S., Hanna S., Miles M.J. Hydration of Nafion studied by AFM and X-ray scattering. Part II. *J. Mater. Sci.* 2000. **35** (20): 5120.
  10. Young S.K., Trevino S.F., Beck Tan N.C. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002. **40** (4): 387.
  11. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Conducting properties of a gel ionite modied with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Russ. J. Electrochem.* 2013. **49** (3): 209.
  12. Dobrevsky J., Zvezdov A. Investigation of pore structure of ion exchange membranes. *Desalination*. 1979. **28** (3): 283.
  13. Kun K.A., Kunin R. The pore structure of macroreticular ion exchange resins. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* 1967. **16** (3): 1457.
  14. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2017. **246**: 196.
  15. Jia K., Pan B., Lv L., Zhang Q., Wang X., Pan B., Zhang W. Impregnating titanium phosphate nanoparticles onto a porous cation exchanger for

#### REFERENCES

1. Yeager H. L., Eisenberg A. Perfluorinated Ionomer Membranes. *ACS Symposium Series*. No. 180. Washington: American Chemical Society. 1982: 1.

- enhanced lead removal from waters. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **331** (2): 453.
16. Zhang Q.R., Du W., Pan B.C., Pan B.J., Zhan W.M., Zhan Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. A comparative study on Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger. *J. Hazardous Mater.* 2008. **152**: 469.
  17. Eikerling M., Kornyshev A. A., Stimming U.J. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model. *J. Phys. Chem. B.* 1997. **101** (50): 10807.
  18. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes I. A Macrohomogeneous Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (3): 886.
  19. Wescott J.T. Mesoscale simulation of morphology in hydrated perfluorosulfonic acid membranes. *J. Chem. Phys.* 2006. **124** (13): 134702.
  20. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 2004. **104** (10): 4535.
  21. Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature Mat.* 2008. **7**: 75.
  22. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J. Appl. Chem. USSR.* 1985. **58** (10): 2029.
  23. Berezina N.P., Kononenko N.A., Vol'fkovich Yu.M. Hydrophilic properties of heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.* 1994. **30** (3): 329.
  24. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2008. **139**: 3.
  25. Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials. *Russ. Chem. Rev.* 2003. **72** (5): 393.
  26. Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V. Ion-exchange membrane materials: properties, modification, and practical application. *Nanotech. in Russia.* 2009. **4** (3-4): 137.
  27. Nikonenko V.V., Yaroslavtsev A.B., Pourcelly G. Ion transfer through charged membranes: structure, properties, and theory. *Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules.* Ciferri A., Perico A. (eds.). (New Jersey: Wiley, Hoboken, 2012). P. 267. ISBN: 9781118165850.
  28. Volkovich Y.M. Influence of the electric double layer on the internal interfaces in an ion-exchanger on its electrochemical and sorption properties. *Soviet Electrochem.* 1984. **20** (5): 621.
  29. Helfferich F. *Ion exchange*, second ed. (New York: Dover Publications, 1995). ISBN-10: 0486687848.
  30. Mark J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, second ed. (New York: Springer-Verlag, 2007). ISBN 978-0-387-69002-5.
  31. Kimoto K. Water absorption and Donnan equilibria of per-fluoroionomer membranes for the chlor-alkali process. *Electrochem. Sci. Tech.* 1983. **130** (2): 334.
  32. Flory P.J., Rehner J.J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 1943. **11** (11): 521.
  33. Pushpa K.K., Nandan D., Iyer R.M. Thermodynamics of water sorption by perfluorosulphonate (Nafion-117) and polystyrene-divinylbenzene sulphonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at 298 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1988. **1** (84): 2047.
  34. Nussinovitch A. *Polymer Macro- and Micro-Gel Beads: Fundamentals and Applications.* (New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010). ISBN 978-1-4419-6617-9
  35. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity.* (London: Academic Press, 1991).
  36. Harland C.E. *Ion exchange – theory and practice*, second ed. (Cambridge UK: Royal Society of Chemistry Publisher, 1994). ISBN: 0-85186-484-8.
  37. Brun M., Quinson J.-F., Blanc R., Negre M., Spitz R., Barth M. Characterisation texturale de resines en milieu reactionnel. *Macromol. Chem. and Physics.* 1981. **182** (3): 873.
  38. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials. *Pure Appl. Chem.* 2011. **84** (2): 107.
  39. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigations of porous materials and powders. In: *Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology.* (London, Heidelberg, New York, Dordrecht: Springer, 2014). P. 1. ISBN: 978-1-4471-6376-3.
  40. Volkovich Yu.M., Sosonkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. 2012. **81** (10): 936.
  41. Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int. J. Nanotech.* 2005. **2** (3): 292.
  42. Tripathi B.P., Shahi V.K. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progr. in Polymer Sci.* 2011. **36** (7): 945.

43. Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005. **15** (35–36): 3559.
44. Rezakazem M., Sadrzadeh M., Mohammadi T., Matsuura T. Methods for the preparation of organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells. In: *Organic-inorganic composite polymer electrolyte membranes*. Inamuddin M.A., Asiri A.M. (eds.). (Switzerland: Springer, 2017). P. 311. ISBN 978-3-319-52739-0.
45. Jones D.J., Roziere J. Fuel cell technology and applications. In *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications*. Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. (eds.). Vol. 3. (Wiley;Chichester, 2003). P. 447. ISBN: 978-0-471-49926-8.
46. Yu.-K., X.-P. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *ACS Publ., Anal. Chem.* 2004. **76** (2): 453.
47. 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. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. **198**: 55.
48. Rathore B.S., Sharma G., Pathania D., Gupta V.K. Synthesis, characterization and antibacterial activity of cellulose acetate-tin (IV) phosphate nanocomposite. *Carbohydr. Polymers.* 2014. **103**: 221.
49. Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. Plasma Polymer-Functionalized Silica Particles for Heavy Metals Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7** (7): 4265.
50. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs. *J. Membr. Sci.* 2009. **345** (1–2): 305.
51. Taherian R. Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites. *Composites Sci. Technol.* 2016. **123**: 17.
52. Casciola M., Alberti G., Ciarletta A., Cruccolini A., Piaggio P., Pica M. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity. *Solid State Ionics.* 2005. **176** (39–40): 2985.
53. Tong X., Zhang B., Fan Y., Chen Y. Mechanism exploration of ion transport in nanocomposite cation exchange membranes. *Appl. Mater. Interfaces.* 2017. **9** (15): 13491.
54. Khan A.A., Alam M.M., Inamuddin, Mohammad F. Electrical conductivity and ion-exchange kinetic studies of a crystalline type ‘organic-inorganic’ cation-exchange material: polypyrrole/polyantimonic acid composite system, (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (–C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NH–)*n*H<sub>2</sub>O. *J. Electroanal. Chem.* 2004. **572** (1): 67.
55. Sahu A.K., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Vimalan V., George C., Chandrakumar N., Shukla A.K. Novel organic-inorganic composite polymer-electrolyte membranes for DMFCs. *J. Membr. Sci.* 2009. **345** (1–2): 305.
56. Khan A.A., Paquiza L. Electrical behavior of conducting polymer based ‘polymeric-inorganic’ nanocomposite: Polyaniline and polypyrrole zirconium titanium phosphate. *Synth. Metals.* 2011. **161** (9–10): 899.
57. Kuznetsova E.V., Safronova E.Yu., Ivanov V.K., Yurkov G.Yu., Mikheev A.G., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. Transport properties of hybrid materials based on MF-4SC perfluorinated ion exchange membranes and nanosized ceria. *Nanotechn. in Russia.* 2013. **8** (7–8): 461.
58. Muriithi B., Loy D.A. Proton Conductivity of Nafion/Ex-Situ Sulfonic Acid-Modified Stuber Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Temperature, Silica Particles Size and Surface Modification. *Membranes.* 2016. **6** (1): 12.
59. Won J.-H., Lee H.-J., Lim J.-M., Kim J.-H., Hong Y.T., Lee S.-Y. Anomalous behavior of proton transport and dimensional stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) nonwoven/silicate composite proton exchange membrane with dual phase co-continuous morphology. *J. Membr. Sci.* 2014. **450**: 235.
60. Ossiander T., Heinzl C., Gleich S., Schünberger F., Vulk P., Welsch M., Scheu C. Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymerelectrolyte membrane. *J. Membr. Sci.* 2014. **454**: 12.
61. Xu T., Hou W., Shen X., Wu H., Li X., Wang J., Jiang Zh. Sulfonated titania microspheres-doped sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability. *J. Power Sour.* 2011. **196** (11): 4934.
62. Feng Sh., Shang Yu., Liu G., Dong W., Xie X., Xu J., Mathur V.K. Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells. *J. Power Sour.* 2010. **195** (19): 6450.
63. He Y., Fu Yu., Geng L., Zhao Y., Li Ch. A facile route to enhance the properties of polymer electrolyte-based organic-inorganic hybrid proton exchange membranes. *Sol. St. Ionics.* 2015. **283**: 1.



64. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni<sup>2+</sup> exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. **86** (6): 913.
65. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Interaction of sorbed Ni(II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013. **87** (5): 840.
66. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd<sup>2+</sup> ions from diluted solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. **48** (14): 2140.
67. Al-Othman Z.A., Alam M.M., Naushad M. Heavy toxic metal ion exchange kinetics: Validation of ion exchange process on composite cation exchanger nylon 6,6 Zr(IV) phosphate. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. **19** (3): 956.
68. Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment.* 2017. **69**: 142.
69. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of Zirconium Hydrophosphate Nanoparticles and Their Effect on Sorption of Uranyl Cations. *Nanoscale Research Letters.* 2017. **12**: 209.
70. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proceedings in Physics.* 2018. **210**: 3.
71. Kudelko K., Maltseva T., Belyakov V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn(IV), Zr(IV), and Fe(III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the of arsenic (V) anion. *Int. J. Wastewater Treatment.* -2016. **2** (2): 1.
72. Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal. *Journal Water Chemistry and Technology.* 2017. **39** (4): 386.
73. Kolomiyets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate. *Journal Water Chemistry and Technology.* 2017. **39** (2): 148.
74. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Applied Nanoscience.* 2018. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9>
75. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers. *Springer Proceedings in Physics.* 2018. **214**: 63.
76. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni<sup>2+</sup>-containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination.* 2014. **342**: 52.
77. Dzyazko Yu.S., Volkovich Y.M., Ponomaryova L.N., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Belyakov V.N. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation. *J. Nanosci. Technol.* 2016. **2** (1): 43.
78. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmlenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Materials Today: Proceedings.* 2019. **6** (2): 260.

Надійшла 02.04.2019