

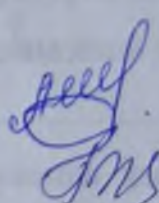
Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

## Магістерська робота

освітній ступінь — магістр

### на тему: «КАРБОН-, ФОСФОР-ВМІСНІ ВПОРЯДКОВАНІ КРЕМНЕЗЕМИ ЯК АДСОРБЕНТИ ВАЖКИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ»


Виконала: студентка 2-го року  
навчання,  
спеціальності  
102-Хімія

 Кареліна Анастасія Олександрівна

Науковий керівник Жалніна Г.Г.,  
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент Дударко О.А.  
(прізвище та ініціали)

Магістерська робота захищена  
з оцінкою « відмінно (99) »

Секретар ЕК  
Мурланова Т.В. 

«16» червня 2021 р.

Київ 2021

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

## **Магістерська робота**

освітній ступінь — магістр

на тему: **«КАРБОН-, ФОСФОР-ВМІСНІ ВПОРЯДКОВАНІ  
КРЕМНЕЗЕМИ ЯК АДСОРБЕНТИ ВАЖКИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ  
МЕТАЛІВ»**

Виконала: студентка 2-го року  
навчання,  
спеціальності  
102-Хімія

Кареліна Анастасія Олександрівна

Науковий керівник Жалніна Г.Г.,  
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

Магістерська робота захищена  
з оцінкою «\_\_\_\_\_»

Секретар ЕК  
Мурланова Т.В.

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

Київ 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	8
1.1. Золь-гель метод одержання кремнеземів .....	8
1.2. Темплатний метод синтезу мезопоруватих кремнеземів .....	12
1.3. Методи функціоналізації кремнеземів .	<b>Error! Bookmark not defined.</b> 6
1.4. Використання кремнеземів із карбоксильними та фосфоновими групами як сорбентів.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	24
2.1. Реактиви і матеріали.....	24
2.2. Методика синтезу біфункціональних кремнеземів типу PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3. Метод елементного аналізу для встановлення повноти перебігу реакції та вмісту функціональних груп .....	27
2.4. Метод ІЧ-спектроскопії для підтвердження наявності каркасу кремнезему та функціональних груп на його поверхні.....	28
2.5. Визначення структурно-адсорбційних характеристик функціоналізованих кремнеземів за допомогою низькотемпературної адсорбції азоту.....	28
2.6. Потенціометричне титрування для визначення концентрації хімічно доступних функціональних груп .....	29
2.7. Електронна мікроскопія для визначення структурних характеристик кремнеземів.....	30
2.8. Сорбція катіонів важких і перехідних металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів .....	31
2.9. Дослідження кінетики сорбції катіонів важких металів .....	32
3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	34
3.1. Синтез С-, Р-вмісних впорядкованих кремнеземів .....	34

3.2. Встановлення повноти перебігу реакції та визначення вмісту функціональних груп методом елементного аналізу .....	34
3.3. Підтвердження наявності каркасу кремнезему та функціональних груп на поверхні функціоналізованих кремнеземів .....	36
3.4. Дослідження структурно-адсорбційних характеристик мезопоруватих кремнеземів методом низькотемпературної адсорбції азоту .....	37
3.5. Визначення концентрації хімічно доступних кислотних груп на поверхні функціоналізованих кремнеземів.....	40
3.6. Визначення структурних характеристик методом просвічувальної електронної спектроскопії (ПЕМ) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).....	42
3.7. Вивчення процесу сорбції катіонів важких металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів .....	44
3.8. Дослідження кінетики сорбції катіонів важких металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів .....	49
ВИСНОВКИ .....	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	53

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ААФК	— ацетамід фосфонової кислоти;
АПТС	— 3-амінопропіл-триетоксисилан;
АПТМС	— 3-амінопропіл-триметоксисилан;
АТАБ	— ацетилтриметиламоній бромід;
ГДК	— гранично допустима концентрація;
ДМЯК	— димеркаптоянтарна кислота;
ДФТЕС	— диетилфосфатоетилтриетоксисилан;
ЕДТА	— етилендіамінтетраоцтова кислота;
EDX	— енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;
ККМ	— критична концентрація міцелоутворення;
МК	— мезопоруватий кремнезем;
МПТМС	— (3-меркаптопропіл)триметоксисилан;
МСМ	(Mobil Composition of Matter) — марка мезопоруватих кремнеземів, розроблених американською компанією Mobil Oil;
ПАР	— поверхнево-активна речовина;
ПЕМ	— просвічуюча електронна мікроскопія;
ПАФК	— пропіламід фосфонової кислоти;
СЕМ	— скануюча електронна мікроскопія;
ТЕОС	— тетраетоксисилан;
ТЕСПК	— 5-(триетоксисиліл)пентанова кислота;
ТРІТЦ	— тетраметилдородмін-5-ізотіоціанат;
ФА	— функціональний агент;
ФІТЦ	— ізотіоціанат флуоресцеїну;
ФК	— функціоналізований кремнезем;
P123	— триблоковий кополімер Pluronic P123;
SBA	(Santa Barbara Amorphous) — марка мезопоруватих кремнеземів, розроблених Каліфорнійським університетом в Санта-Барбарі.

## ВСТУП

Вода, безумовно, є однією з найбільш вагомих і важливих складових для існування живих організмів, в тому числі і людей. Велику кількість води використовує промисловість і, відповідно, будь-яке виробництво буде мати стічні води, які міститимуть певний вміст шкідливих домішок.

Якщо на початку розвитку промисловості стічні води розводили за допомогою прісної води для того, щоб довести вміст шкідливих домішок до гранично допустимої концентрації (ГДК), то з подальшим розвитком виробництв виникла проблема збільшення об'єму стічних вод, на який вже не вистачало запасів прісної води. З'явилась загроза екології, тому що при зливанні стічних вод з виробництв у навколишнє середовище, ГДК шкідливих речовин у водоймах значно перевищувала норму, що призводило до гибелі живих організмів в водоймах.

На сьогодні найнебезпечнішими стічними водами є води з хімічних виробництв, що містять йони важких та перехідних металів. Серед найбільш небезпечних забруднювачів є Mn, Pb, Ni, Cd, Co, Zn та Hg [1].

Наприклад, на території України солі свинцю містяться майже в усіх поверхневих водах, а концентрація рівна 1 мг/л є отруйною, тобто пити неочищену воду з колодязів і природних джерел небезпечно. Свинець негативно впливає на нервову систему, нирки та шлунково-кишковий тракт. Надлишок цього металу в організмі може призвести до зниження розумового стану людини, анемії, енцефалопатії, нефропатії, а також може викликати агресивний чи гіперкінетичний стан [2].

Нікель та його сполуки також створюють загрозу для життя людей та тварин, адже його концентрація і, відповідно, згубний вплив на середовище інтенсивно збільшується кожного року. Нікель порушує синтез білка, РНК і ДНК, а також знижує активність металоферментів. Також варто сказати, що накопичення цього елемента в нирках і легенях пов'язане з канцерогенним потенціалом, тому існує ризик появи нікелевого раку легень та раку нирок [3].

Перед дослідниками все більше постає питання про очистку стічних вод, яка має бути не тільки ефективною, але й економічно вигідною.

Традиційно важкі та перехідні метали видаляються такими методами, як іонний обмін, осадження та мембранні процеси, адсорбція та коагуляція. Серед даних методів варто виділити саме адсорбцію через її ефективність та простоту. Для очистки стічних вод на підприємствах найчастіше використовують наступні сорбенти: активоване вугілля, силікагелі, активований глинозем та цеоліти (природний сепіоліт), але вони мають певні недоліки, такі як складність регенерування чи неможливість вилучення адсорбованого продукту, складність апаратного оформлення чи умов проведення адсорбції [4].

Враховуючи недоліки вище перерахованих сорбентів, актуальним є синтез недороговартісних високоефективних кремнеземів як адсорбентів. Такі адсорбенти мають розвинену питому поверхню, впорядковану структуру однорідних за розміром пор та прості в синтезі та експлуатації.

Відомо, що функціоналізовані кремнеземи (ФК) сорбують на своїй поверхні катіони важких та перехідних металів за допомогою фізичної адсорбції та комплексоутворення. Фізична адсорбція має меншу ефективність, порівняно з комплексоутворенням, тому перспективним є вилучення катіонів металів саме за допомогою процесу комплексоутворення. Така властивість може успішно бути використана для застосування кремнеземів на практиці для очищення стічних вод промисловості. Перевагою ФК як сорбентів є їх екологічність, термічна та хімічна стійкість. Ці властивості дозволяють використовувати кремнеземи в жорстких умовах, але без загрози для зовнішнього середовища. Також вагомою перевагою є утворення координаційного зв'язку між катіонами важких та перехідних металів із фосфоновими та карбоксильними групами на поверхні кремнезему, тому є можливість вилучати сорбовані метали. Регенерація сорбованого матеріалу надає кремнеземам великої переваги для їх наступного багаторазового використання в промисловості.

**Актуальність** роботи полягає в синтезі недороговартісних високоефективних кремнеземів як адсорбентів важких та перехідних металів зі стічних вод хімічних промисловостей, що мають певні характеристики: розвинену питому поверхню та впорядковану і гомогенну структуру пор за розміром. Саме ці властивості мають нівелювати недоліки таких сорбентів важких металів як активоване вугілля, цеоліти і силікагелі.

**Метою** даної роботи було синтез та визначення характеристик сорбційних параметрів зразків кремнезему, функціоналізованих фософоновими та карбоксильними групами, відносно йонів важких та перехідних металів.

Для досягнення мети були поставлені наступні **завдання**:

– Провести аналіз наукової літератури для вибору функціональних груп для їх ковалентного прищеплення на поверхню зразків кремнезему та відповідних співвідношень обраних функціональних груп, а також для пошуку методів дослідження сорбційних властивостей функціоналізованих кремнеземів.

– Синтезувати зразки кремнезему SBA-15 з фософоновими та карбоксильними групами.

– Дослідити поверхневий шар функціоналізованих зразків до та після сорбції, а саме встановити наявність каркасу кремнезему, підтвердити наявність функціональних груп та визначити їх концентрацію на поверхні синтезованих зразків, довести присутність йонів важких та перехідних металів після сорбції на поверхні зразків кремнезему.

– Встановити сорбційні параметри одержаних зразків відносно йонів важких та перехідних металів.

## 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Золь-гель метод одержання кремнеземів

Золь-гель метод отримання кремнеземних матеріалів базується на утворенні полімерів неорганічної природи за рахунок хімічних реакцій в розчині при використанні низьких температур. В даному процесі утворюється гель за рахунок утворення зв'язків між складовими розчину чи колоїдної суспензії. Матеріали, які отримують за допомогою золь-гель методу, характеризуються високим ступенем чистоти та однорідності. Хімічна частина золь-гель процесу базується на гідролізі та конденсації прекурсорів [5].

На практиці використовують декілька шляхів золь-гель процесу, кожен з яких має певні етапи, відповідно, внаслідок цього утворюються різні продукти реакції.

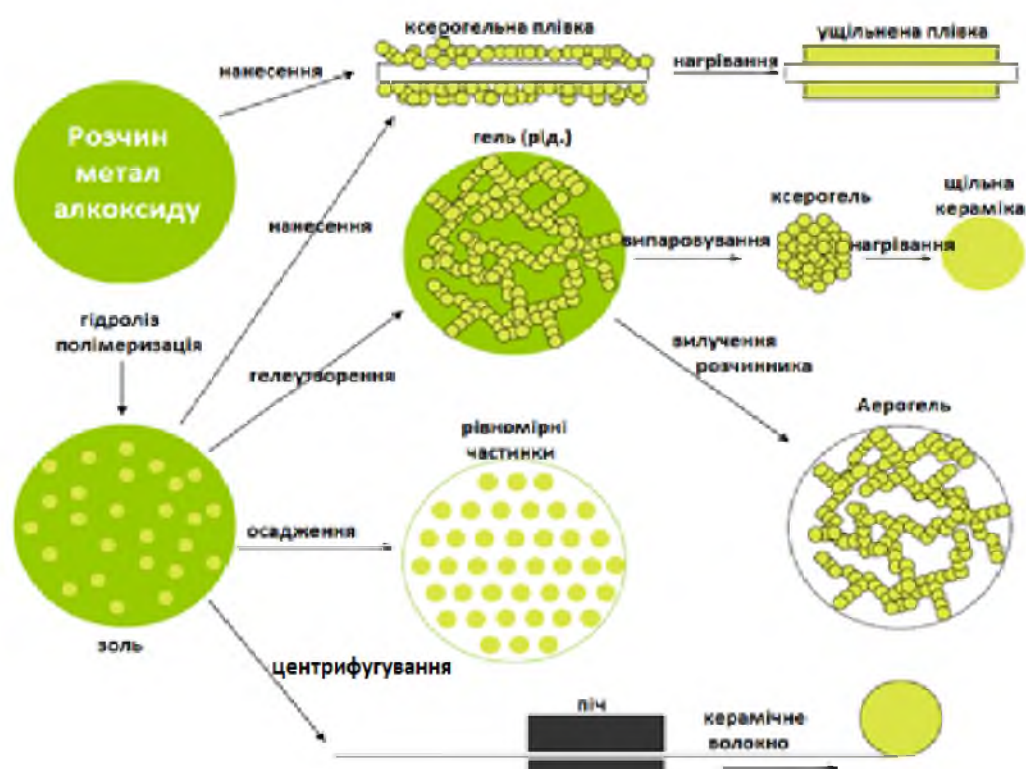


Рис. 1.1. Схематичне зображення процесу золь-гель методу [6].

Кремнеземом називається полімер кремнієвої кислоти, структура якого містить взаємозв'язані йони  $\text{SiO}_4^{2-}$  в тетраедричній формі з загальною

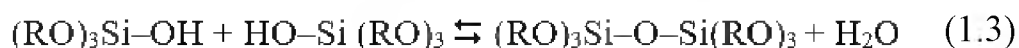
формулою  $\text{SiO}_2$ . В природі даний полімер існує у вигляді скла, піску, кварцу тощо.

Якщо порівнювати природу синтетичного і природного кремнезему, то природний має кристалічну структуру, а синтетичний – аморфну. Кремнезем, що використовують в хімічних цілях, синтезується з розчину силікату або силанів [7].

Процес золь-гель методу базується на реакції гідролізу з подальшою конденсацією прекурсорів через стадію утворення золю та стадію утворення гелю. В якості прекурсорів використовують будь-які сполуки, які здатні до процесу гідролізу і поліконденсації.

Для синтезу полісилоксанових ксерогелів найчастіше використовують алкоксисилани  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , які в розчині гідролізують і конденсуються в полімерні ланцюги з  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  зв'язків [8].

В джерелах описують три основні золь-гель реакції. Серед них реакція гідролізу етоксигруп з виділенням спирту (1.1), реакція конденсації із алкоксисиланом  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , що не прогідролізував (1.2) та реакція конденсації із алкоксисиланом  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , що та прогідролізував (1.3).



На початковому етапі утворюються колоїдні часточки, з яких формується золь. Поступово ці частинки продовжують контактувати між собою і через це утворюється полімер, що має гелеподібну структуру. Під час синтезу шляхом золь-гель методу кремнезем випадає в осад, якщо накласти певні умови, наприклад, обмеження росту гелю. Даний процес складається з коагуляції та осадження зразку кремнезему з розчину [9].

В основі синтетичного кремнезему, утворений конденсацією силікатних тетраедрів, аморфний неорганічний полімер. Такі тетраедри зв'язуються між

собою атомом кисню, який утворює зв'язок Si-O-Si. Силоксанові групи (Si-O) знаходяться всередині частинок кремнезему, а на його поверхні знаходяться силанольні групи (Si-OH) (рис. 1.2) [10].

Дегідратація гелю призводить до утворення силікагелю, який має велику кількість пор і, відповідно, такий силікагель матиме високі значення питомої поверхні.

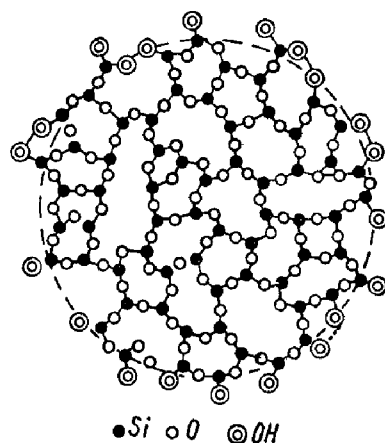


Рис. 1.2. Схематична будова структури силікагелю [10].

Відомо, що в сильно лужному середовищі (рН вище 10) аморфний кремнезем має підвищену розчинність. Таким чином, аморфний кремнезем утворює розчин силікату, який має розчинність 876 мг/л у воді при 25 °С [11].

Процес полімеризації, за допомогою якого формується силікагель під час гелеутворення розчину кремнієвої кислоти, поділяється на три фази:

1. утворення частинок за допомогою полімеризації мономеру;
2. зростання часток;
3. з'єднання частинок, що збільшує в'язкість розчину і утворює гель [12].

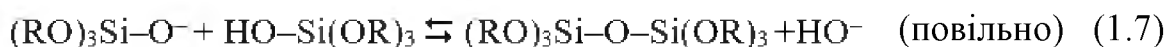
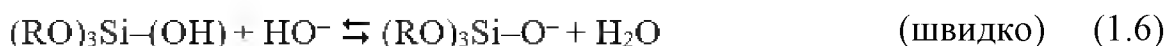
Процес одержання наночастинок і пористих структур з упорядкованим розташуванням пор складається з наступних стадій:

- Перша стадія – одержання золю шляхом проведення гідролізу і поліконденсації мономерних ланок зразка кремнезему.

Для цього  $\text{Si}(\text{OR})_4$  гідролізують у кислому середовищі, при цьому конденсація проходить повільно [13]:



Після цього отриманий золь нейтралізують за допомогою основного каталізатора. Нейтралізація пришвидшує процес поліконденсації:



- Друга стадія – процес формування структури гелю, за якого спостерігається різке підвищення в'язкості розчину. Спочатку утворюються переважно ланцюги, а потім вже вони розладжуються. Це пов'язано з тим, що в кислому середовищі гідроліз протікає швидше, ніж поліконденсація [14].

- Третя стадія – це синерезис, тобто зразки гелю ущільнюються, а розчинник виводиться. Початком даної реакції є утворення окремих частинок оксиду кремнію. Третя стадія продовжується коалесценцією утворених частинок оксиду кремнію, внаслідок цього утворюються великі пористі структури.

Спочатку матеріал має малу кількість пор з великим діаметром, але з часом їх кількість збільшується і вони стають більш тонкими. На кінцевому етапі використовують висушування, в результаті чого утворюється ксерогель [15].

## 1.2. Темплатний метод синтезу мезопоруватих кремнеземів

В 1990-х роках кремнеземний матеріал з впорядкованими мезопорами, викликав особливий інтерес після синтезу кремнеземних зразків типу M41S. Вони мають впорядковані пори розміром від 3 до 50 нм, але крім впорядкованості і вузького розподілу пор за розміром перевагою мезопоруватих кремнеземів як сорбентів є наявність відкритих пор (рис. 1.3).

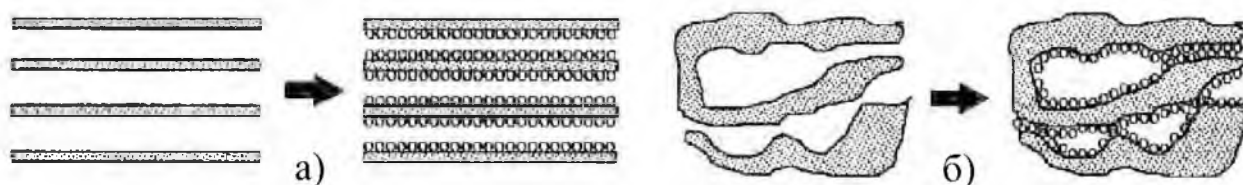


Рис. 1.3. Схематичне зображення пор а) мезопоруватих кремнеземів і б) ксерогелів [16].

Найбільш поширеними кремнеземами виявились SBA-15, MCM-41 та MCM-48 з розміром пор від 3 до 10 нм та з 2D-гексагональними і 3D-кубічними характеристиками структури. Наприклад, кремнезем марки MCM-41 є матеріалом з гексагональними структурними характеристиками та має пори з розміром 3 нм, кремнезем марки SBA-15 має теж гексагональну структуру, але має пори розміром 29 нм, кремнезем марки MCM-48 вже має кубічну структуру і розмір пор коливається від 10 до 12 нм [17], кремнезем марки MCM-50 має ламелярну структуру [18].

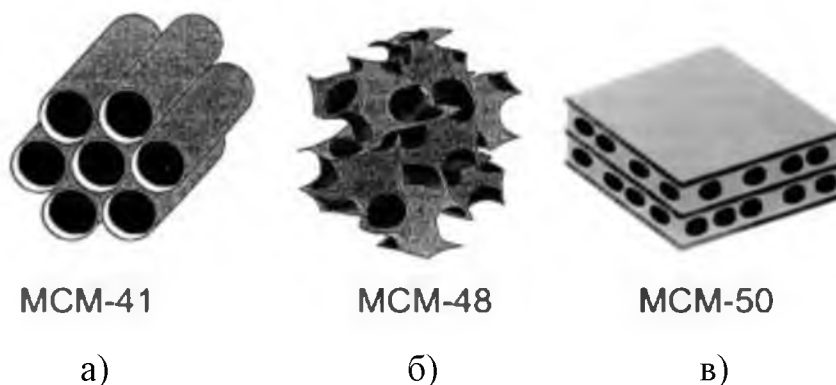


Рис. 1.4. Структура та конфігурація пор кремнеземних матеріалів: а) MCM-41 (гексагональна), б) MCM-48 (кубічна), в) MCM-50 (ламелярна) [19].

Загально прийнятим методом для синтезу мезопоруватих кремнеземів є темплатний метод. В його основі джерело кремнезему (алкоксисилан або силікати) взаємодіє з темплатом, тобто з структуро-формуєчим агентом (молекула ПАР) із використанням каталізаторів для полімеризації.

Контролювати морфологію та розміри частинок кремнеземних матеріалів можливо за допомогою варіювання температури, швидкості гідролізу і швидкості перемішування, вибору каталізатора, вибору способу обробки та процесу висушування, а також коригування рівня взаємодії між полімером і темплатом.

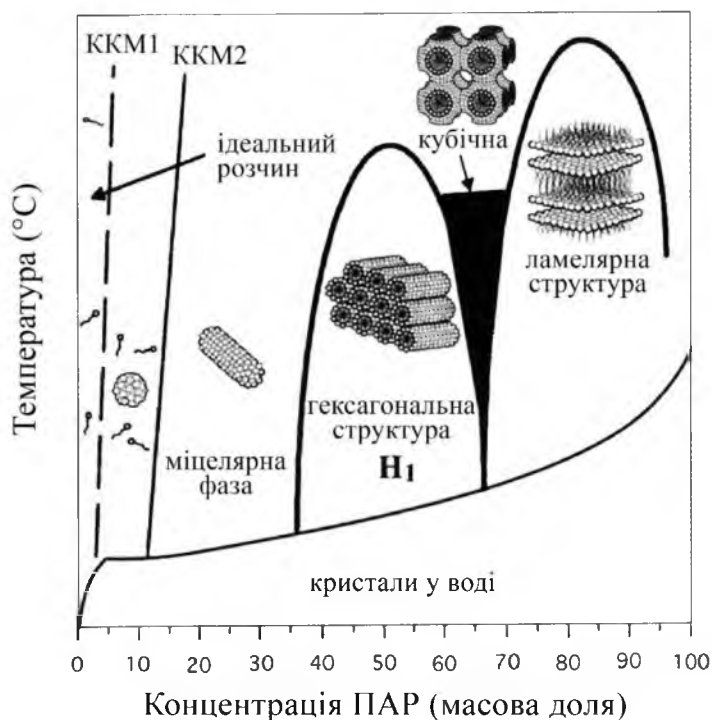


Рис. 1.5. Схематична фазова діаграма для цетримоніум броміду в воді [20].

Молекули ПАР, що володіють гідروفільно-гідрофобними властивостями, утворюють міцели в водному розчині. Такі міцели мають певну форму за рахунок нековалентних взаємодій (ван-дер-ваальсові та електростатичні сили, водневі зв'язки та ін.).

При критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) міцели формуються в сферичні або циліндричні структури, в яких гідروفільні хвости контактують з водою та екранують гідрофобні частини. При збільшенні

концентрації ПАР міцели самоорганізуються у впорядковану гексагональну, кубічну або ламелярну структури (рис. 1.5) [20]. Додавання до таких структур джерела кремнезему дає змогу одержати силікатний каркас необхідної структури за рахунок полімеризації джерела кремнезему.

З літературних джерел відомо, що існує два механізми проведення рідкокристалічного темплатного синтезу, представлені на рис. 1.6 [21]:

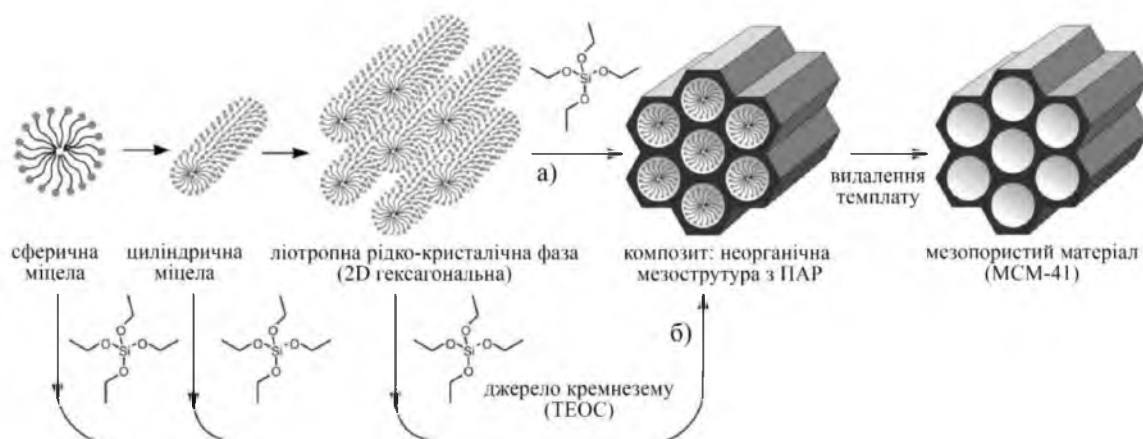


Рис. 1.6. Синтез мезопоруватого кремнезему із використанням темплатного агенту: а) справжній рідкокристалічний синтез, б) кооперативний рідкокристалічний синтез [21].

1. В справжньому рідкокристалічному синтезі готують розчин темплату з високою концентрацією, за якої формуються міцели з певною будовою, а потім додають джерело кремнезему, що конденсується навколо сформованих міцел.

2. В кооперативному рідкокристалічному синтезі ПАР і джерело кремнезему вводиться в розчин одночасно.

Важливим моментом в темплатному синтезі вважається характер взаємодії молекул ПАР з джерелом кремнезему, що має залежність від будови гідрофільної групи молекули (рис. 1.7):

1.  $S^+I^-$  (де S — це ПАР, I — джерело кремнезему) – синтез із катіонними ПАР, джерело кремнезему дисоціює з утворенням аніону (лужне середовище);

2.  $S^+X^-I^+$  (X — медіатор) – синтез із катіонним ПАР, але при цьому використовується медіатор (кисле середовище);
3.  $S^-M^+I^-$  (M — медіатор) – синтез із аніонним ПАР, для якого необхідне використання позитивно зарядженого медіатора (лужне середовище);
4.  $S^-I^+$  – синтез із аніонним ПАР, джерело кремнезему із залишками  $Si-O^+H_2$  несе позитивний заряд (кисле середовище);
5.  $S^0I^0$  – синтез із неіонними ПАР (поліетиленоксид) з утворенням водневих зав'язків;
6.  $S^0(XI)^0$  – синтез із йонною парою як ПАР, що є електронейтральною.

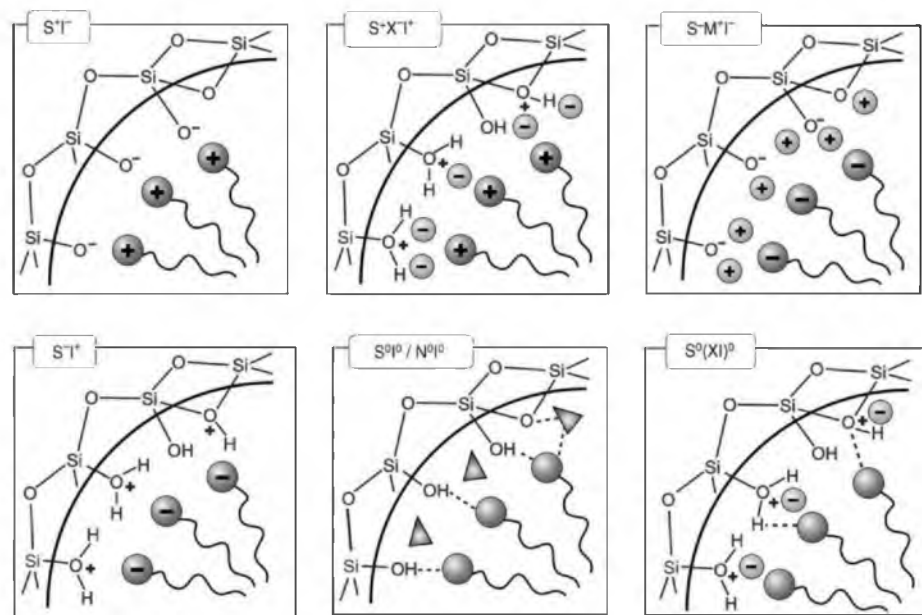


Рис. 1.7. Взаємодія між джерелом кремнезему та ПАР в кислому, лужному або нейтральному середовищі за рахунок електростатичних взаємодій ( $S^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ,  $S^+X^-I^+$ ,  $S^-X^+I^-$ ) та з утворенням водневих зав'язків ( $S^0I^0/N^0I^0$ ,  $S^0(XI)^0$ ) [22].

### 1.3. Методи функціоналізації кремнеземів

Процес функціоналізації полягає в введенні певних нових груп, частинок, матеріалів в досліджувану речовину для того, щоб змінити хімічний склад поверхні досліджуваного зразку. Функціоналізація відбувається за рахунок прищеплення наночастинок чи молекул введеної речовини до поверхні зразка. Приєднання до поверхні відбувається шляхом адсорбції або за рахунок утворення хімічних зв'язків.

Кремнезем має структуру, яка складається з двох видів зв'язків. Перший вид – силосановий зв'язок. Він є досить інертним, але має тенденцію руйнуватись в лужному середовищі. Другий вид – силанольний зв'язок. Групи Si-OH вступають в водневі зв'язки, таким чином забезпечується адсорбція речовин. Однак дана сорбція не забезпечує високої сорбційної ємності, тому що має фізичний характер, а, отже, є слабкою [23].

В такому випадку постає питання можливості програмування хімічних властивостей кремнеземних матеріалів. Розв'язати це питання дозволяє прищеплення певних функціональних груп до поверхні матеріалу.

На даний час відомо два принципово відмінних методи функціоналізації. Перший метод має назву пряма функціоналізація і полягає у прищепленні функціональних груп у процесі формування каркасу кремнезему. Другий метод базується на прищепленні функціонального агента (ФА) до поверхні матриці кремнезему. Цей спосіб має назву метод поетапної збірки або метод прищеплення [24].

Функціоналізація кремнезему часто базується на використанні трифункціонального силану. Прищеплення функціональних груп може бути здійснено за допомогою таких методів, як хемосорбція, ковалентне зв'язування, гідрофобна чи електростатична взаємодія [25].

Кремнеземні впорядковані матеріали отримують шляхом процесу гідролізу джерела кремнезему, який і є каркасоутворюючим агентом. Таким

агентом найчастіше може бути тетраетоксисилан (ТЕОС). Також часто використовують силікат натрію в присутності ПАР.

Наступним етапом є гідротермальна обробка з наступним вилученням органічних елементів, які видаляють за допомогою прожарювання або екстракції. Прищеплення функціональних груп здійснюють за допомогою реакції між поверхневими Si-OH-групами кремнезему та триалкоксисиланами (функціональними агентами).

Функціоналізацію аморфного кремнезему здійснюють за допомогою співконденсації або поверхневої полімеризації з прищепленням [26].

В класичному випадку використовують суміш органосилану та каркасоутворюючого агенту, що гідролізується ПАР. Наступним етапом є гідротермальний синтез та хімічне видалення ПАР. Цей метод одержання ФК називається метод прямого синтезу або співконденсації [27].

Алкоксисилани гідролізують з різною швидкістю, тому це береться до уваги при використанні сумішей алкоксисиланів з різною кількістю функціональних груп. Також важливою характеристикою є природа і склад органічного радикалу, гідрофобність груп, комбінація гідрофільних та гідрофобних груп, різниця в стеричних розмірах та здатність радикалу утворювати водневі зв'язки. Крім того, органічні радикали в присутності води значно впливають на рН реакційного середовища, а, отже, й на структурно-адсорбційні параметри (рис. 1.8, рис. 1.9).

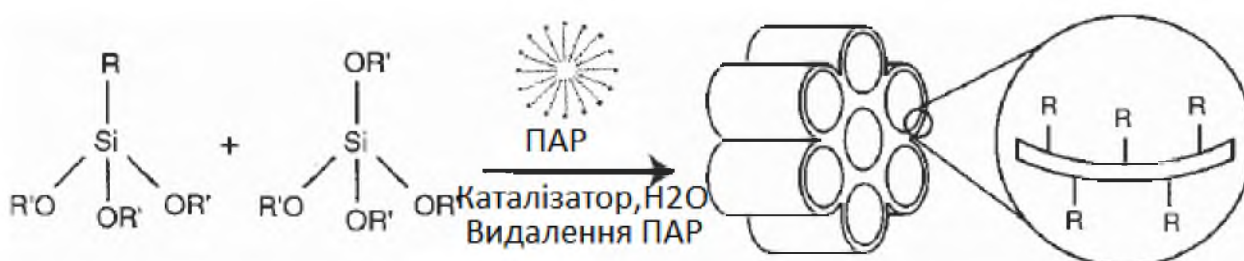


Рис. 1.8. Метод "прямого синтезу" для конденсації

(R = органічна функціональна група) [28].

На практиці такий процес відбувається за допомогою попередньої взаємодії флюорофору з органосиланом.

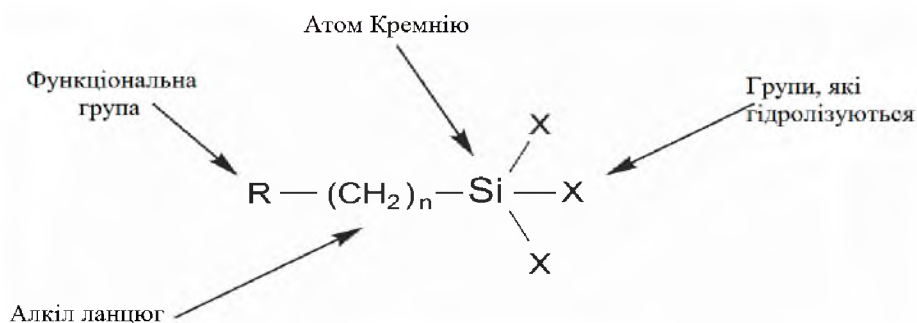


Рис. 1.9. Загальна структура органосилану [29].

Наприклад, група  $-N=C=S$ , що складається з ізотіоціанату флуоресцеїну (ФІТЦ) чи тетраметилдоромін-5-ізотіоціанату (ТРІТЦ), може кон'югувати з органосилановою первинною аміногрупою. За таких умов частинки в матеріалі розподіляються більш впорядковано і однорідно, ніж при функціоналізації шляхом прищеплення. Але недоліком такої системи є те, що через підвищену концентрацію органічних груп може зменшуватись діаметр пор, об'єм пор і питомих площ поверхні [30].

При прямому синтезі кремнезему, наприклад, з фосфоновими групами, як фосфоровмісні алкоксисилани найчастіше використовують ДФТЕС та ДФПТС, як структуроутворюючий агент – ТЕОС. Вміст фосфоровмісного алкоксисилану в реакційній суміші зазвичай коливається в межах 20 % без порушення впорядкованої структури сорбенту. Використання ДФТЕС передбачає гідроліз етоксигруп, які знаходяться біля атому фосфору після вилучення темплату. Також відомий метод, коли гідроліз фосфоровмісного алкоксисилану проводиться до реакції співконденсації [31].

Інший підхід функціоналізації кремнеземного матеріалу було продемонстровано на початку 1994 року дослідниками компанії Mobil Oil. Поверхня кремнезему марки МСМ-41 була модифікована триметилсилановими групами [32]. Такий тип функціоналізації проводиться найчастіше з органосиланами типу  $(R'O)_3SiR$ .

Також іноді використовують хлорсилани  $\text{ClSiR}_3$  або силазани  $\text{HN}(\text{SiR}_3)_3$ . Прищеплення різноманітних органічних груп може бути реалізовано завдяки варіації органічного залишку R (рис. 1.8, рис. 1.9). Більшість органосиланів (наприклад, 3-амінопропіл-триетоксисилан (АПТС) або 3-амінопропіл-триметоксисилан (АПТМС)), мають в своїй структурі один органічний і три гідролізовані замісники (рис. 1.10) [33].

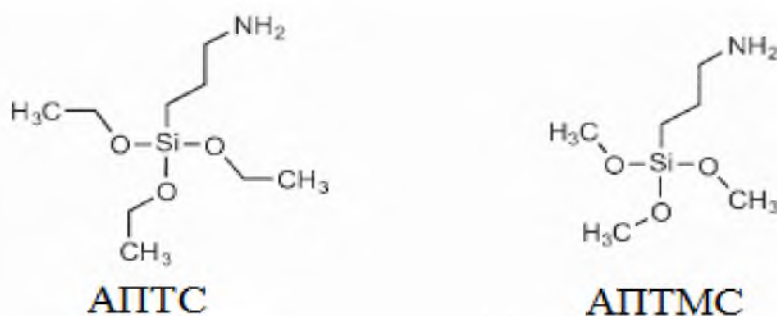


Рис. 1.10. Молекулярні структури найбільш використовуваних триалкоксиорганосиланів АПТС і АПТМС [33].

При синтезі кремнезему, функціоналізованого карбоксильними групами, використовують метод одночасної конденсації двох силанів. Як силани широко використовуються ТЕОС та 5-(триетоксисиліл)пентанова кислота (ТЕСПК). Органосилан ТЕСПК завдяки негативно зарядженій карбоксильній групі в свої структурі діє як структуроутворюючий агент, що забезпечує сильну електростатичну взаємодію з катіонними групами молекули ПАР – ацетилтриметиламоній броміду (АТАБ). Цей структуроутворюючий ефект між органічними та неорганічними речовинами сприяє самоорганізації цих структур та формуванню систем з впорядкованими порами. За допомогою даного синтезу можна отримати сферичні монодисперсні частинки з мезопорами та добре розвинутою питомою поверхнею ( $900 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [34]. Крім того, дослідження адсорбційної рівноваги показали, що частинки функціоналізовані карбоксильними групами мають підвищену швидкість адсорбції до метиленового синього порівняно з нефункціоналізованим кремнеземом [35].

Галогенідвмісні силани, як правило, гідролізують, при цьому, замінюючи галогенід на – COOR групу. Алкоксильна група аналогічно до алкоксисиланів здатна до конденсації, утворюючи Si-O-Si-зв'язки з силановими групами на поверхні. У безводних умовах галогенідвмісні силани реагують безпосередньо з поверхневими силанольними групами (рис. 1.11) [36].

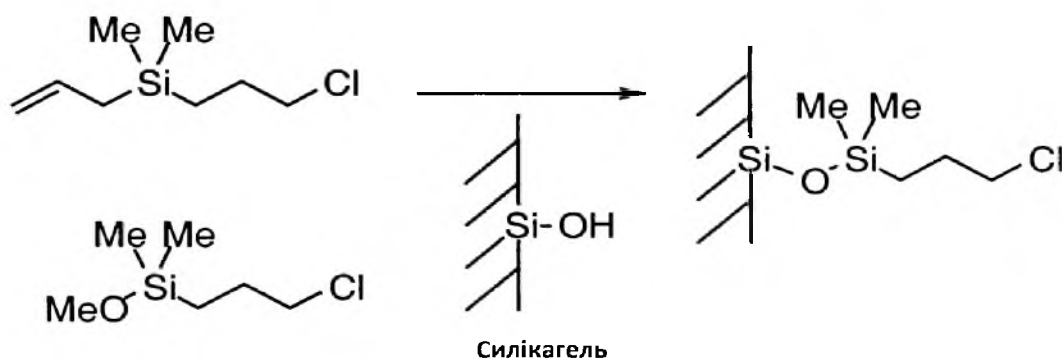


Рис. 1.11. Нанесення (3-хлорпропіл)силанів на силікагель [37].

Прикладом алілсилану може бути 3-амінопропілтриетоксисилан, (3-меркаптопропіл)триметоксисилана (МПТМС) та різні ПЕГ-силани. При вирощанні перших двох алілсиланів проводять хімічну обробку лінкера з іншими зв'язуючими фрагментами, наприклад, з функціоналізованими молекулами *n*-гідроксисукцину, ізотіоціанатами та ін. Функціоналізація наночастинок молекулами ПЕГ часто використовується для поліпшення біосумісності та циркуляції наночастинок або для підвищення стабільності біологічних рідин [38].

Природа алілсилану впливає на структуру і, відповідно, сорбційні характеристики кремнезему. Зі збільшенням розміру функціональної групи це може призвести до формування макропористої структури із малими значенням сорбційного об'єму пор. Аналогічний ефект буде спостерігатись при збільшенні кількості органосилану, який містить великі функціональні групи (наприклад, ДФТЕС). Введення в структуру кремнезему гідрофобних або

гідрофільних функціональних груп дозволяє корегувати його сорбційні властивості [39].

#### **1.4. Використання кремнеземів із карбоксильними та фосфоновими групами як сорбентів**

В останні роки дослідники приділяють більше уваги наночастинкам завдяки їх унікальним фізико-хімічним властивостям. Порівняно з іншими сорбентами, наночастинки мають значно вище значення величини площі питомої поверхні. Наночастинки кремнезему є важливим прикладом сорбенту, оскільки такі частинки мають значні переваги, наприклад, можливість повторного використання, висока швидкість реакції, механічна та хімічна стійкість, не токсичність, порівняно легка модифікація за допомогою бажаних функціональних груп для проведення селективної сорбції [40].

В залежності від того, який саме функціональний силан будуть використовувати для синтезу, буде залежати і співвідношення джерела кремнезему та алкоксисилану, що впливає на пористість, питому поверхню і галузь застосування одержаного матеріалу [41].

При функціоналізації карбоксильними групами кремнезем отримує амфіфільні властивості, що сприяє комплексоутворенню. Здатність до комплексоутворення розширює можливості застосування кремнезему. Таким чином кремнезем функціоналізований карбоксильними групами можна використовувати не тільки для сорбції важких металів, але й для адсорбції барвників чи в системах цільової доставки ліків [42].

Найбільш поширеним застосуванням кремнезему функціоналізованого фосфоновими групами є адсорбція металів за рахунок комплексоутворення. Наприклад, на етилфосфонових групах кремнезему вивчали сорбцію іонів  $Nd^{3+}$  і  $Dy^{3+}$  [43]. Дослідження показало, що на поверхні кремнезему формується комплекс катіонів металів із фосфоновими групами типу  $LnL_3$ ;

при подальшій сорбції із збільшенням концентрації металів можуть утворюватися комплекси  $\text{LnL}_2^+$  [44].

При сорбції актиноїдів на кремнеземах з використанням пропіламіду фосфонової кислоти (ПАФК) і ацетаміду фосфонової кислоти (ААФК) утворюються шести- і семичленні хелатні комплекси з катіонами металів (рис. 1.12) [45].

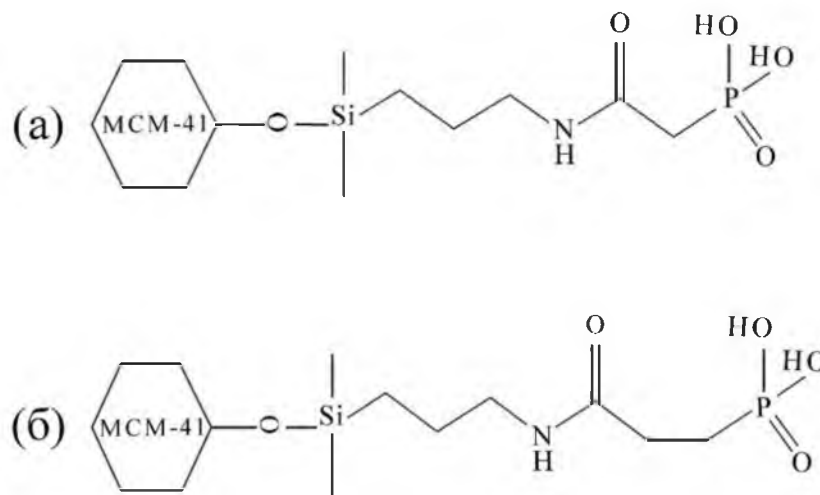


Рис. 1.12. Схематична структура ацетаміду фосфонової кислоти (а) і пропіламіду фосфонової кислоти (б) на поверхні амінокремнезему [45].

Дослідженням сорбції важких металів на прикладі йонів  $\text{Pb}^{2+}$  на кремнеземі SBA-15 з етилфосфоновими групами ( $\text{pH} = 4,8$ ) було показано, що фосфонові функціональні групи мають високу спорідненість до йонів  $\text{Pb}^{2+}$ . Про таку спорідненість свідчили значення граничної ємності, яке дорівнювало 1,31 ммоль/г [46].

На кремнеземі марки MCM-41 з ААФК і ПАФК було досліджено процес сорбції важких металів. Різні функціональні групи мають різну спорідненість до катіонів металів (при  $\text{pH} = 2,2 - 5,5$ ).

При проведенні конкурентної адсорбції було одержано ряд спорідненості груп до йонів металів:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . При проведенні регенерації сорбентів відбулась повна 100 % десорбція [47].

Отже, найбільш актуальним і вивченим типом застосування кремнеземних сорбентів є вилучення катіонів важких і рідкісноземельних металів. На сьогодні активно вивчають специфічність сорбції залежно від типу функціональних груп та їх поєднання і співвідношення між собою, умов середовища і структури самого сорбенту.

Найменш вивченими і тому перспективними є сфери застосування кремнеземів із фосфоновими та карбоксильними групами для одержання систем доставки ліків і протонно-обмінних мембран. Також ще не повністю дослідженим є процес сорбції органічних та неорганічних забруднювачів на поверхні кремнезему з фосфоновими та карбоксильними групами та їх каталітичних властивостей.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Реактиви і матеріали

*Силани для синтезу функціоналізованих мезопоруватих кремнеземів:*

- диетилфосфатоетилтриетоксисилан (ДФТЕС),  $C_{12}H_{29}O_6PSi$  (92 % водний розчин, absr GmbH);

- (N-[(триметоксисиліл)пропіл]етилендіамін тринатрієва сіль триоцтової кислоти (ЕДТА),  $C_{14}H_{25}N_2Na_3O_9Si$  (40 % водний розчин, Fluorochem Ltd).

*Джерело кремнезему для PCN-1, PCN-2, PCN-3, PCN-4:*

- натрій метасилікат,  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$  (ч.д.а., УкрРеаХім).

*Темплатний агент:*

- триблоковий кополімер поліетиленгліколь-поліпропіленгліколь-поліетиленгліколь,  $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$  (Pluronic P123, Aldrich).

*Реактиви:*

Етанол,  $C_2H_5OH$  (96 % водний розчин, ч.д.а.);

Калій дигідрогенфосфат,  $KH_2PO_4$  (0,025 М водний розчин, ч.д.а.);

Калій тетраоксалат,  $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  (0,05 М водний розчин, ч.д.а.);

Калій фталат,  $C_6H_4(COOK)_2$  (0,005 М водний розчин, ч.д.а.);

Натрій тетраборат,  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$  (0,01 М водний розчин, ч.д.а.);

Сульфарсазен,  $C_{18}H_{14}AsN_6NaO_8S$  (0,05 % водний розчин);

Хлоридна кислота,  $HCl$  (36 % водний розчин, ч.д.а.);

Нітрат нікелю,  $Ni(NO_3)_2$ ;

Нітрат плюмбуму,  $Pb(NO_3)_2$ .

## 2.2. Методика синтезу біфункціональних кремнеземів типу PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4

В колбі ємністю 250 мл розчиняють співполімер Pluronic P123 у дистильованій при постійному перемішуванні впродовж 4-х годин в таких кількостях:

- для PNC-1: 4 г Pluronic P123 у 40 мл дистильованої води;
- для PNC-2, PNC-3, PNC-4: 5 г Pluronic P123 у 50 мл дистильованої води.

В мірному стаканчику ємністю 100 мл розчиняють натрій метасилікат в дистильованій воді при постійному перемішуванні впродовж 60 хвилин в таких кількостях:

- для PNC-1: 8 г метасилікату натрію в 40 мл дистильованої води;
- для PNC-2: 5 г метасилікату натрію в 50 мл дистильованої води;
- для PNC-3 та PNC-4: 10 г метасилікату натрію в 50 мл дистильованої води.

Розчинення проводять за допомогою магнітної мішалки за кімнатної температури.

Продовжуючи перемішування, до розчиненого Pluronic P123 обережно додають попередньо приготовлений розчин, який складається із 37 % водного розчину HCl і 92 % розчину ДФТЕС (фосфорвмісний силан) в таких кількостях:

- для PNC-1: 66 мл водного розчину HCl і 2,4 мл розчину ДФТЕС;
- для PNC-2 та PNC-3: 44 мл водного розчину HCl і 1,6 мл розчину ДФТЕС;
- для PNC-4: 44 мл водного розчину HCl і 3,2 мл розчину ДФТЕС.

Залишають при постійному перемішуванні на 3 хвилини за кімнатної температури.

Після цього до отриманого розчину при постійному перемішуванні за допомогою магнітної з мішалки додають 40 % розчин ЕДТА (карбоксивмісний силан):

- для PNC-1: додають 3,7 мл 40 % розчину ЕДТА;
- для PNC-2, PNC-3 та PNC-4: додають 2,5 мл 40 % розчину ЕДТА.

Розчин залишають при постійному перемішуванні на 5 хвилин.

До кожного отриманого розчину при інтенсивному перемішуванні додають попередньо розчинений натрій метасилікат. При додаванні натрій метасилікату при перемішуванні впродовж 5 хв спочатку спостерігається опалесценція, а вже через 7-10 хв з'являється білий осад.

Отриману гетерогенну систему перемішують впродовж 2 годин на водяній бані за температури 40°C і потім піддають гідротермальній обробці в сушильній шафі за температури 80 °C впродовж 24 год.

Після гідротермальної обробки отриманий білий осад мезофази відфільтровують і висушують протягом доби за кімнатної температури.

Готують підкислений спирт для вимивання темплату з мезофази (розчин 1,5 мл концентрованої хлоридної кислоти у 200 мл етанолу).

Для одержання зразку кремнезему отриману мезофазу кип'ятять з 150 мл підкисленого розчину етанолу впродовж 3 годин за температури 78 °C; цю операцію повторюють 4 рази.

Одержаний зразок висушують на повітрі за кімнатної температури, а потім повторно висушують у вакуумі 30 хвилин, 30 хвилин за температури 50 °C та 3 години за температури 110 °C.

Одержують чотири зразки мезопористого кремнезему PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4 з різною функціоналізацією для подальшого аналізу наступними методами: елементний аналіз, адсорбційний метод, метод потенціометричного титрування, ІЧ-спектроскопія, СЕМ, ПЕМ, спектрофотометричний метод.

### 2.3. Метод елементного аналізу для встановлення повноти перебігу реакції та вмісту функціональних груп

За допомогою елементного аналізу методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії було проведено якісний і кількісний аналіз функціоналізованих кремнеземів PNC-1, PNC-2, PNC-3 та PNC-4.

Зразки було досліджено на наявність атомів елементів в зразках, серед яких С, N, O, Na, Si, P, Cl, K.

Даний метод дозволяє встановлювати повноту перебігу реакції, з'ясувати формулу синтезованої сполуки та розраховувати вміст функціональних груп.

Вміст функціональних груп  $C_{\text{ф.гр.}}$  визначають за формулою:

$$C_{\text{ф.гр.}} = \frac{\%_{\text{ор}}}{(100 - \%_{\text{ор}}) \times A_{\text{P}} \times N_{\text{P}}}, \text{ ммоль/г} \quad (2.1)$$

де  $\%_{\text{ор}}$  – вміст фосфору (карбону) у %;

$A_{\text{P}}$  – атомна маса фосфору (карбону);

$N_{\text{P}}$  – кількість атомів фосфору (карбону) у функціональній групі.

Точність визначення вмісту функціональних груп становить  $\pm 0,02$  ммоль/г.

Рентгенівський спектр зразку PNC-3, який отримано методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, зображено на рис. 3.1.

Результати елементного аналізу для PNC-1, PNC-2, PNC-3 та PNC-4 наведено в п. 3.2 в табл. 3.1.

## **2.4. Метод ІЧ-спектроскопії для підтвердження наявності каркасу кремнезему та функціональних груп на його поверхні**

Наявність кислотних функціональних груп синтезованих С-, Р-вмісних кремнеземів була підтверджена за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням.

Використовували однопроменевий спектрометр Thermo Nicolet Nexus (діапазон 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) в режимі Nexus Smart Collector. Thermo Nicolet Nexus усереднює 50 сканувань із роздільною здатністю 8  $\text{cm}^{-1}$ . Для запису спектру зразки готували у вигляді таблеток, для цього досліджувані кремнеземи змішували з твердим KBr (ч.д.а.) у співвідношенні 1:20.

ІЧ-спектри одержаних зразків зображено на рис. 3.2.

Результати аналізу спектрів наведено в п. 3.3.

## **2.5. Визначення структурно-адсорбційних характеристик функціоналізованих кремнеземів за допомогою низькотемпературної адсорбції азоту**

Пористість структури одержаних С-, Р-вмісних кремнеземів було досліджено методом низькотемпературної адсорбції азоту.

Використовували сорбтометр «Kelvin-1042\_V3.06» (Costech Instruments) з попередньою дегазацією зразків в тоці гелію впродовж 120 хвилин за температури 110°C для зразків PNC-1, PNC-2, PNC-3 та PNC-4.

Розрахунок адсорбційної ємності сорбенту, питомої поверхні та розподіл пор за розміром визначають за допомогою рівнянь (2.2) і (2.3).

Розраховували величини адсорбційної ємності сорбенту  $\alpha_{max}$  за лінійною формулою рівняння БЕТ (2.2) [43]:

$$\frac{\frac{P}{P_S}}{\alpha(1 - \frac{P}{P_S})} = \frac{1}{\alpha_{max}} + \frac{C - 1}{\alpha_{max} \cdot C} \times \frac{P}{P_S} \quad (2.2)$$

Питомі поверхні визначали також за методом БЕТ (діапазон відносних тисків 0,05-0,2).

$$S_{пит} = \alpha_{max} N \omega_0 \quad (2.3)$$

де  $N$  — стала Авогадро;

$\omega_0$  — площа, яку займає адсорбована молекула в щільному мономолекулярному шарі.

Розподіл пор за розміром було визначено за допомогою методу В.Н. Даний метод дозволяє розраховувати розподіл пор за розміром в пористих матеріалах на основі ізотерм адсорбції чи десорбції [43]. Сорбційний об'єм пор було визначено при максимальному відносному тиску.

Ізотерми адсорбції азоту та розподіли пор за розміром наведені на рис. 3.3 і рис. 3.4 відповідно.

Результати аналізу ізотерм наведено в п. 3.4 та узагальнено в табл. 3.2.

## **2.6. Потенціометричне титрування для визначення концентрації хімічно доступних функціональних груп**

Метод потенціометричного титрування використовувався для визначення концентрації функціональних груп, які є хімічно доступними на поверхні синтезованих зразків кремнезему. Визначення проводили за допомогою потенціометру И-500 (Аквілон) із скляним електродом ЕСК-10603.

Титрування проводилось при співвідношенні 1:200 твердої фази до рідкої (по 0,1 г кремнезему PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4 і 20 мл 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ ) із використання 0,044 Н водного розчину натрій гідроксиду як титранту. Час встановлення рівноваги для зразків кремнезему – 5 хвилин.

Прилад калібрували перед кожним проведенням вимірів по чотирьом точкам, використовуючи такі буферні розчини:

- 0,05 М розчин калій тетраоксалату (рН 1,68),
- 0,005 М розчин калій фталату (рН 4,01),
- 0,025 М розчин калій дигідрогенфосфату (рН 6,87),
- 0,01 М розчин натрій тетраборату (рН 9,18).

За результатами вимірів було побудовано інтегральні та диференціальні криві потенціометричного титрування, які наведені на рис. 3.5 та рис. 3.6 відповідно, і визначено концентрації функціональних груп (п. 3.5, табл. 3.3).

## **2.7. Електронна мікроскопія для визначення структурних характеристик кремнеземів**

Структуру, форму та розмір синтезованих ФК було досліджено за допомогою електронної спектроскопії, а саме скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та просвічувальної електронної спектроскопії (ПЕМ).

Для одержання мікрофотографій ФК методом СЕМ використовували скануючий електронний мікроскоп Tesla BS301 (Czech Republik). Досліджувані зразки було покрито тонким шаром плівки Au-Pd, щоб уникнути електростатичний ефект. Покриття наносили за допомогою приладу Polaron SC 7640.

Для одержання мікрофотографій ФК методом ПЕМ використовували трансмісійний електронний мікроскопу Tesla BS 540 (Czech Republik).

Досліджувані зразки диспергували в 96 %-му розчині етанолу за допомогою ультразвукової обробки.

Потім відбирали краплину одержаної суспензії та наносили на тонку вуглецеву плівку. Після висихання краплини зразки досліджували в просвічуючому режимі.

СЕМ- та ПЕМ-мікрофотографії одержаних зразків наведено на рис. 3.8. та рис. 3.9 в п. 3.6.

## **2.8. Сорбція катіонів важких і перехідних металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів**

До постійних наважок сорбентів (маса 0,05 – 0,1 г), які знаходились в центрифужних пробірках на 13-15 мл додавали 10 мл розчинів солей ніколу/плюмбуму з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л та значенням рН від 1,8 до 6,0. Вміст пробірок перемішували за кімнатної температури впродовж 12 год. Потім вимірювали рН утвореної суспензії та за значної відмінності від початкового значення рН (більше, ніж 1,0) повторювали сорбційні дослідження при відповідному рН.

Сорбенти відділяли фільтруванням, концентрацію йонів ніколу/плюмбуму в розчині визначали спектрофотометричним методом.

Отримані суспензії центрифугували 5 хв (10000 об) перед визначенням концентрації йонів ніколу/плюмбуму в розчині після сорбції.

Для спектрофотометричного визначення йонів  $Pb^{2+}$  у мірну колбу ємністю 25 мл наливають 2 мл фільтрату додають 5 мл 0,05 М  $Na_2B_4O_7$  та 1 мл розчину 0,05 % сульфарсазону. Потім додають дистильовану воду до об'єму 25 мл та вимірюють оптичну густину при  $\lambda = 520$  нм та  $l=1,0$  см.

Для спектрофотометричного визначення йонів  $Ni^{2+}$  у мірну колбу ємністю 25 мл наливають 2 мл розчину (об'єм аліквоти, відрізняється в залежності від концентрації розчину від 1 до 5 мл) та додають 2,5 мл 0,025 % ПАР та 5 мл тетраборатного буферного розчину з рН 9,8. Потім додають

дистильовану воду до об'єму 25 мл та вимірюють оптичну густина при  $\lambda = 500$  нм та  $l=1,0$  см.

Розчин порівняння - дистильована вода.

Після визначення оптичних величин розчинів металів будують калібрувальний графік (рис 3.10).

Величину сорбції розраховують за формулою:

$$R = \frac{(C_{\text{вихідна}} - C_{\text{рівноважна}})}{C_{\text{вихідна}}} \times 100\% \quad (2.4)$$

де  $C_{\text{вихідна}}$  – вихідна концентрація розчину металу;

$C_{\text{рівноважна}}$  – рівноважна концентрація розчину металу.

Результати досліджень представлено на рис. 3.11 та рис. 3.12 для йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та йонів  $\text{Pb}^{2+}$  відповідно.

Розрахунки величини сорбції на кремнеземах наведено в табл. 3.5 та 3.6 для йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та йонів  $\text{Pb}^{2+}$  відповідно.

## 2.9. Дослідження кінетики сорбції катіонів важких металів

Дослідження кінетики сорбції катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  було проведено в статичних умовах за кімнатної температури ( $20^\circ\text{C}$ ) із співвідношенням твердої фази до рідкої 1:100 (0,1 г ФК і 10 мл розчину солей ніколу/плюмбуму).

Для цього взяли розчини нікол (II) нітрату та плюмбум (II) нітрату із початковою концентрацією 0,005 М у відповідності до кількості зразків.

Кожен зразок додавали у розчин нікол (II) нітрату та плюмбум (II) нітрату та перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 0, 5, 10, 15, 30 і 60 хв. Потім суспензію центрифугували впродовж 10 хв з кількістю обертів 8000 об/с.

Центрифугат відбирали піпеткою та визначали рівноважну концентрацію йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та йонів  $\text{Pb}^{2+}$  за допомогою спектрофотометричного методу, як зазначено в п. 2.8.

Час контакту розчину солей зі зразками сорбентів складав 5, 10, 15, 30 та 60 хв.

Кінетичні криві сорбції катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  наведені відповідно на рис. 3.12 і рис. 3.13 в п. 3.8.

### 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1. Синтез С-, Р-вмісних впорядкованих кремнеземів

Синтез кремнеземів із карбоксильними та фосфоновими групами проводився за методом співконденсації із використанням органосиланів і натрій метасилікату як джерела кремнезему. Співвідношення ДФТЕС : ЕДТА : натрій метасилікат дорівнювали 2:2:3 для біфункціонального PNC-1, 2:3:2 для біфункціонального PNC-2, 2:3:4 для біфункціонального PNC-3 та 2:1:4 для біфункціонального PNC-4.

До ДФТЕС перед додаванням до натрій метасилікату, додавали 44 мл концентрованої хлоридної кислоти для гідролізу етоксигруп при атомі фосфору  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ , тобто етоксигрупи перетворюються на гідроксильні групи  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Такий процес сприяє збільшенню пористості і питомої поверхні кремнезему.

В результаті отримали 4 зразки функціоналізованих мезопоруватих кремнеземів SBA-15, із різним вмістом фосфонових і карбоксильних функціональних груп у вигляді дрібнодисперсного білого порошку з середньою масою 3 г кожен.

#### 3.2. Встановлення повноти перебігу реакції та визначення вмісту функціональних груп методом елементного аналізу

Було побудовано EDX-спектр для зразку кремнезему PNC-3, який зображено на рис 3.1. На цьому спектрі представлено залежність між кількістю виявлених рентгенівських променів та їх енергіями. За допомогою характерних променів, що утворюють відповідні піки, було ідентифіковано елементи, які присутні у зразку (табл. 3.1).

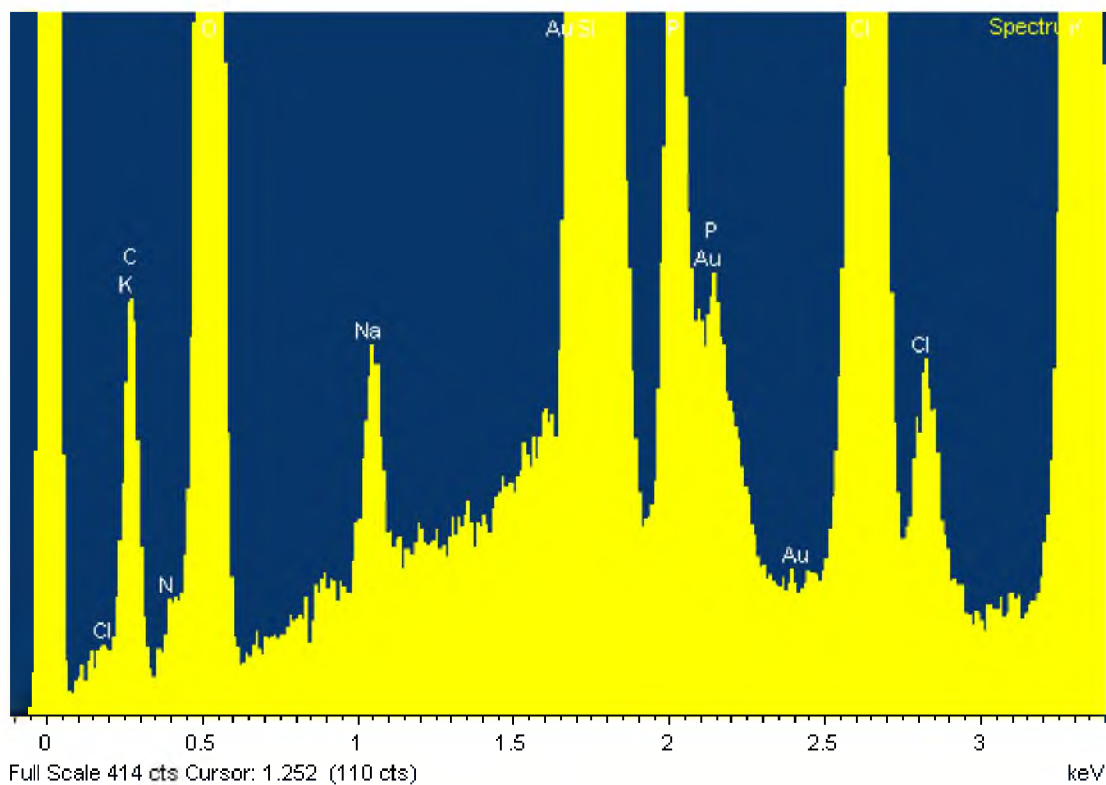


Рис. 3.1. EDX-спектр функціоналізованого кремнезему PNC-3.

Таблиця 3.1. Результати елементного аналізу для одержаних зразків PNC-1, PNC-2, PNC-3 та PNC-4.

Кремнезем	C	N	O	Na	Si	P	Cl	K	с <sub>ф.гр.</sub> ммоль/г
PNC-1	14,98	2,34	51,05	0,61	20,01	1,31	4,98	4,72	0,8
PNC-2	15,64	2,23	52,05	0,48	17,53	1,40	5,01	5,66	1,4
PNC-3	15,46	2,20	52,02	0,57	18,50	1,34	5,05	4,86	1,1
PNC-4	14,87	2,22	51,03	0,51	18,01	1,21	4,97	7,18	1,0

\*Вміст елементів вказано в %.

Отримані дані елементного аналізу відповідають співвідношенням внесених в реакційну суміш компонентів та свідчать про відсутність втрати реагентів чи утворення побічних продуктів (вміст елементів = 100 % для кожного зразку). Тобто, повнота перебігу реакції свідчить про вдало обрану методику синтезу ФК.

Розрахована концентрація функціональних груп визначена методом елементного аналізу відповідає розрахованій концентрації функціональних груп, які визначені потенціометричним методом.

### **3.3. Підтвердження наявності каркасу кремнезему та функціональних груп на поверхні мезопоруватих кремнеземів**

Для підтвердження наявності у зразках силікатного каркасу і кислотних функціональних груп було проведено аналіз ІЧ-спектрів одержаних ФК (рис. 3.2).

На ділянці спектру при 3750-3100  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються смуги пропускання сорбованої води у вигляді широкого сигналу високої інтенсивності. Ці смуги перекриваються із смугами валентних коливань аліфатичних  $\text{CH}_2$ - і  $\text{CH}$ -зв'язків, що відносяться до етилфосфонових груп. При 1680  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються слабкі смуги деформаційних коливань води, а при 3750  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається слабкі смуги валентних коливань ОН-груп біля атому Силіцію.

На ділянці спектру при 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  за різницею інтенсивності можна зробити висновок про кількість сорбованої води у синтезованих зразках ФК.

Підтвердженням наявності силікатного каркасу є інтенсивні смуги валентних коливань при 1120-1100, 980-960 та 750-730  $\text{cm}^{-1}$  для Si-O-Si, Si-O та Si-C відповідно.

На ділянці спектру 1400-1370  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються слабкі смуги деформаційних коливань Si-CH-зв'язків, що відповідають спейсерам функціональних груп.

Характерними для даних ФК є також наявність інтенсивних смуг валентних коливань при 1250-1200  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають P=O-зв'язкам, які були асоційовані водневими зв'язками. Тобто, ці смуги є підтвердженням наявності фосфонових груп на поверхні ФК.

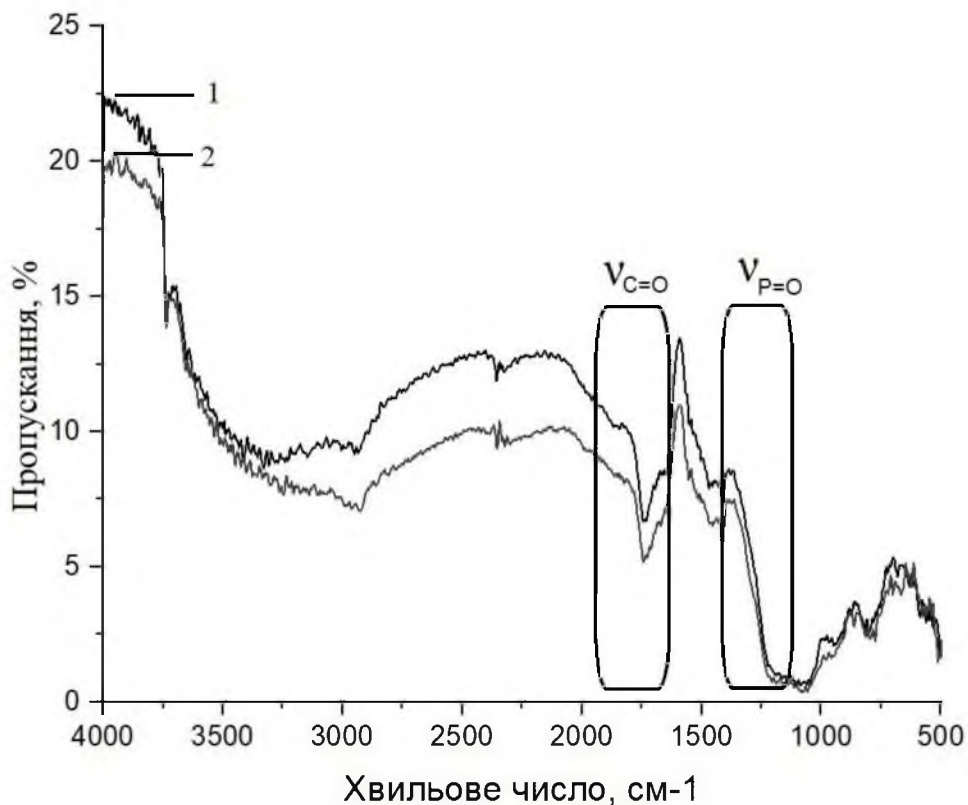


Рис. 3.2. ІЧ-спектри зразків: 1 — PNC-3, 2 — PNC-4.

Також наявність смуг валентних коливань середньої інтенсивності при  $1800\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ , які відповідають  $\text{C}=\text{O}$ -зв'язкам карбонільних сполук і їх похідних, підтверджують наявність карбоксильних груп на поверхні ФК.

#### **3.4. Дослідження структурно-адсорбційних характеристик мезопоруватих кремнеземів методом низькотемпературної адсорбції азоту**

За результатами низькотемпературної адсорбції азоту було побудовано залежність об'єму азоту за нормальних умов від відносного тиску (рис 3.6) та побудовано залежність похідної об'єму азоту від діаметру пор для одержаних сорбентів (рис. 3.7).

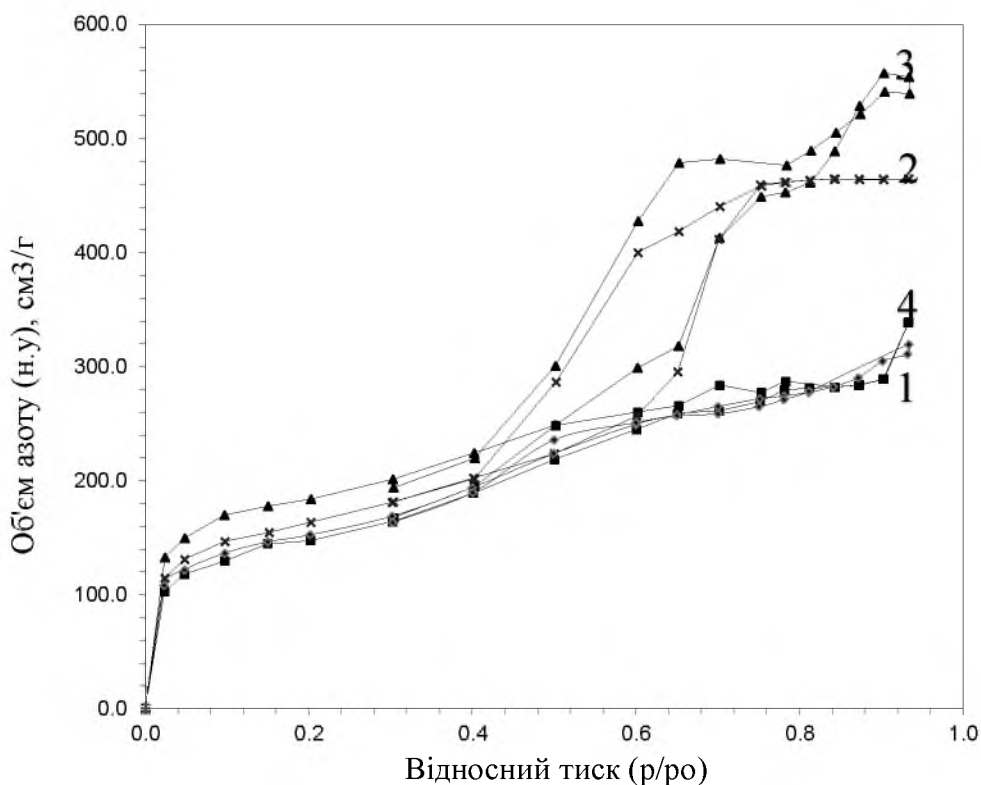


Рис. 3.3. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для досліджуваних зразків:  
1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Аналіз ізотерм адсорбції-десорбції азоту для PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4 показує, що адсорбція в даних випадках не обмежується утворенням адсорбційного моношару. За низьких значень відносного тиску ( $P/P_s \approx 0,1$ ) починають утворюватися полімелекулярні адсорбційні шари.

Ізотерми ФК за класифікацією Брунауера, Деммінга, Деммінга і Теллера (БДДТ) мають IV тип ізотерм адсорбції. Для такого типу характерні петлі гістерезису. Вигляд ізотерми підтверджує, що адсорбція для досліджуваних матеріалів обмежена об'ємом мезопор. Це можна пояснити за допомогою теорії капілярної конденсації.

На початку координат ізотерма має вигляд однієї лінії, тобто процес адсорбції обмежений лише утворенням тонкого шару адсорбенту на стінках пор. Біля початку петлі гістерезису починається процес капілярної конденсації спочатку в найбільш тонких порах, а потім зі зростанням тиску починають

заповнюватись і більш широкі пори. Цей процес відбувається до тих пір, поки вся система не заповниться конденсатом за тиску насиченої пари.

Капілярна конденсація в матеріалах, що мають мезопори, дає можливість визначити розподіл поруватого простору залежно від розмірів пор.

Аналіз диференційних кривих розподілу пор за розмірами (рис. 3.4.) показує, що при зменшенні ступеня функціоналізації відбувається збільшення полідисперсності розміру пор.

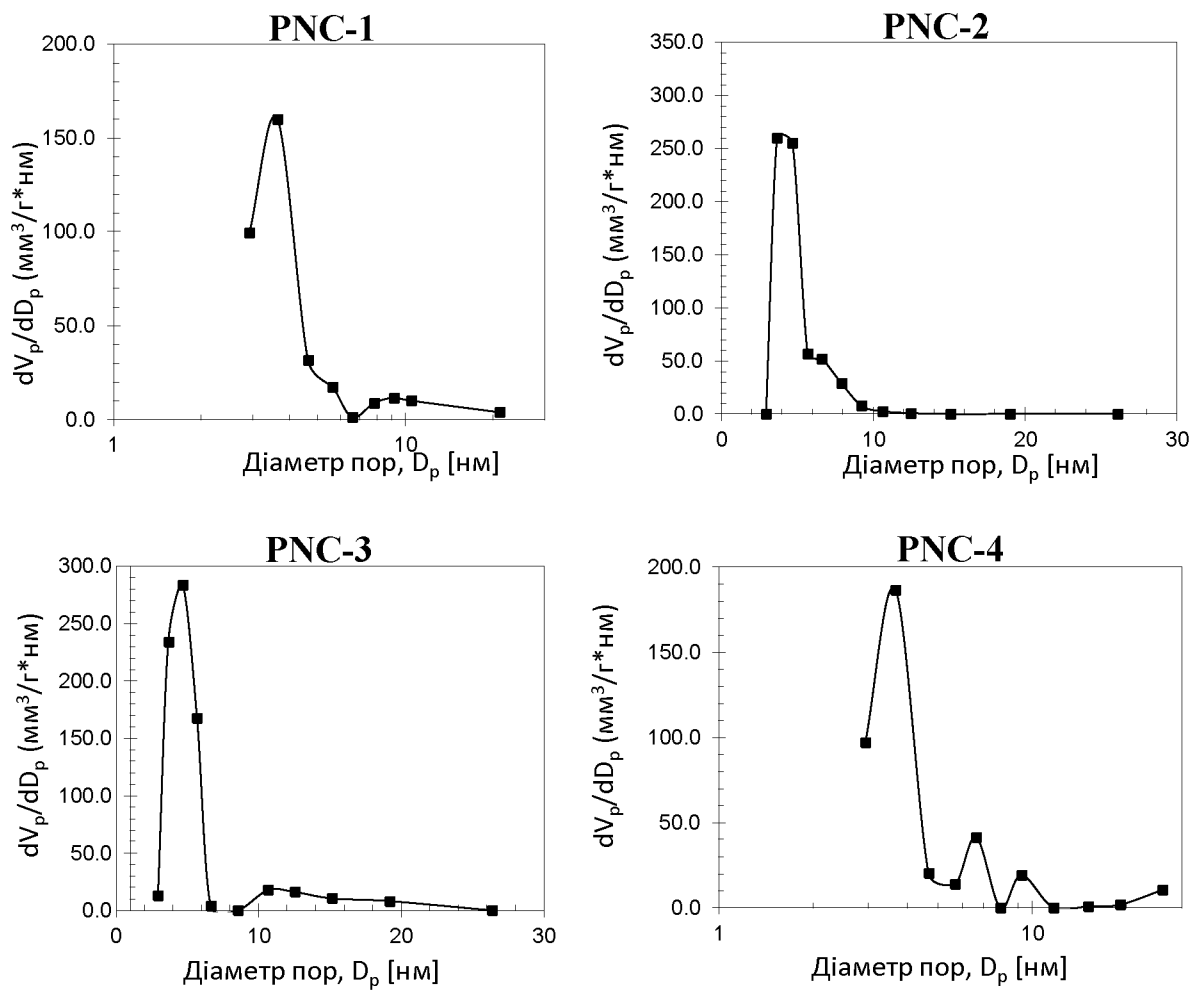


Рис. 3.4. Диференційні криві розподілу пор за розміром для досліджуваних зразків: PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4.

Результати розрахунків питомої поверхні та розподілу пор за розмірами за методами БЕТ та ВЖН, наведені в табл. 3.2.

З літературних даних відомо, що при збільшенні співвідношення функціоналізуючого силану до джерела кремнезему зменшується питома поверхня та розмір пор ФК. Але в даній роботі така закономірність діє не для всіх зразків. Це пов'язано з тим, що температура, незначна зміна в кількості реагентів і розчинника можуть значно відобразитись на структурі (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Параметри пористої структури одержаних зразків.

Зразок	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г (ВЕТ)	Об'єм пор $V_{\text{сп}}$ , см <sup>3</sup> /г	Середній діаметр пор $d_c$ , нм (ВЛН)
PNC-1	537	0,7	10,73
PNC-2	596	0,86	10,55
PNC-3	614	0,91	10,53
PNC-4	557	0,72	10,99

Збільшення питомої поверхні за рахунок введення функціоналізуючих силанів пояснюється утворенням мікропор, що впливають на величину  $S_{\text{пит}}$ . Особливо це помітно для зразку PNC-3, для якого  $S_{\text{пит}}$  є помітно більшою за питому поверхню інших зразків, а диференційна крива розподілу пор за розміром показує, що матеріал має суттєву кількість мікропор.

### 3.5. Визначення концентрації хімічно доступних кислотних груп на поверхні функціоналізованих кремнеземів

Метод потенціометричного титрування був використаний для визначення концентрації хімічно доступних кислотних груп на поверхні ФК. Інтегральні та диференціальні криві потенціометричного титрування

представлені на рис. 3.6 та рис. 3.7 , а концентрації функціональних груп наведені в таблиці 3.3.

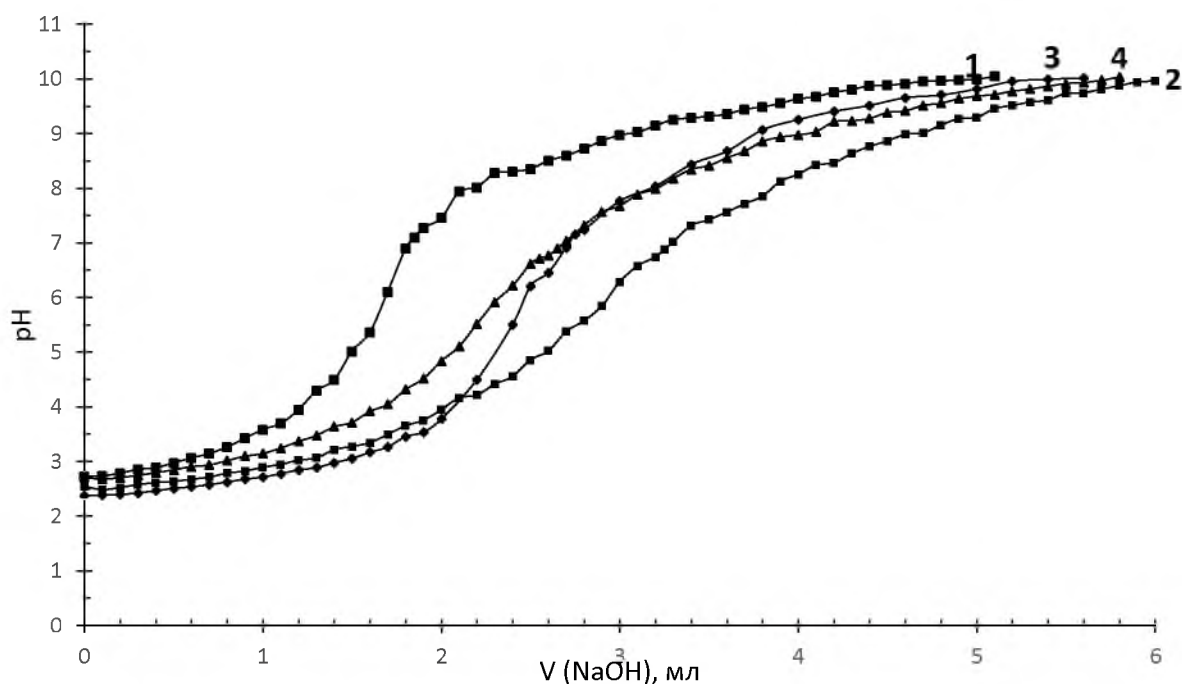


Рис. 3.5. Інтегральні криві потенціометричного титрування для досліджуваних зразків: 1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

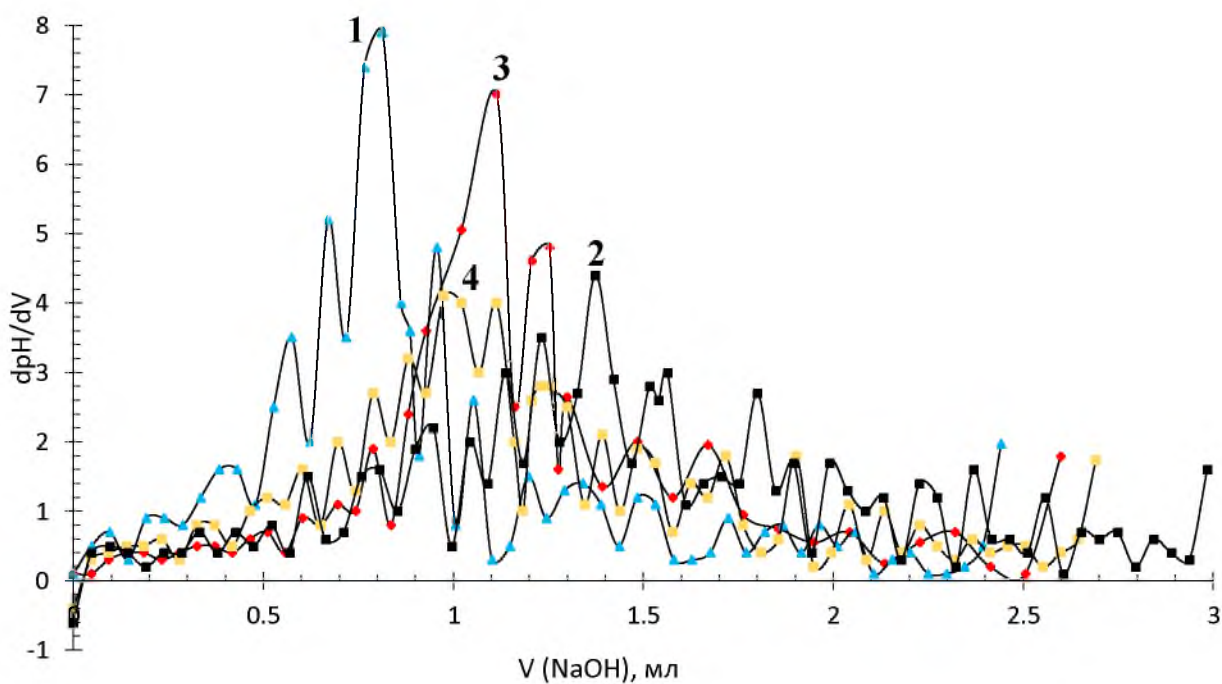


Рис. 3.6. Диференціальні криві потенціометричного титрування для зразків: 1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Аналіз інтегральних кривих потенціометричного титрування для досліджуваних зразків вказує, що зразок з найбільшою концентрацією хімічно доступних кислотних груп на поверхні ФК відповідає найбільший об'єм 0,044 Н водного розчину натрій гідроксиду як титранту, аналогічно і для решти зразків.

За піками диференціальних кривих було експериментально визначено концентрацію функціональних груп на поверхні сорбентів (табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Концентрація функціональних груп на поверхні сорбентів

Зразок	Експериментально визначена концентрація груп, ммоль/г
PNC-1	0,81
PNC-2	1,37
PNC-3	1,1
PNC-4	1,0

### **3.6. Визначення структурних характеристик методом просвічувальної електронної спектроскопії (ПЕМ) і скануючої електронної мікроскопії (СЕМ)**

Ідентифікація структур мезопоруватих кремнеземів була здійснена за допомогою електронної мікроскопії, а саме ПЕМ і СЕМ.

Аналіз даних ПЕМ (рис. 3.7) дозволяють встановити, що в структурі синтезованих кремнеземів зберігаються кремній-кисневі тетраедри, які характерні для кремнезему. Також спостерігається впорядкована структура синтезованих ФК, що і було однією з цілей даної роботи.

На основі мікрофотографій ПЕМ можна припустити, що пориста структура синтезованих матеріалів має вигляд системи прямих каналів з впорядкованою гексагональною ґраткою, що є характерним для гексагональної структури марки SBA-15.

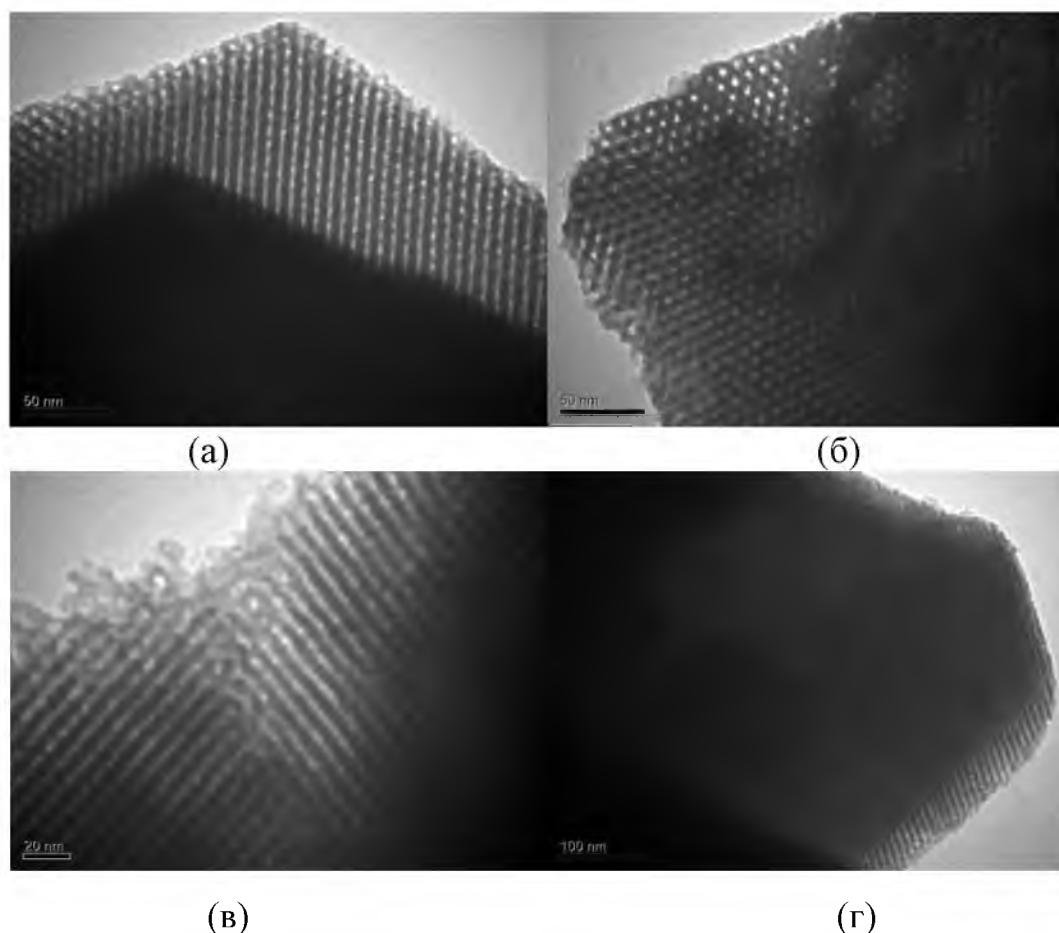
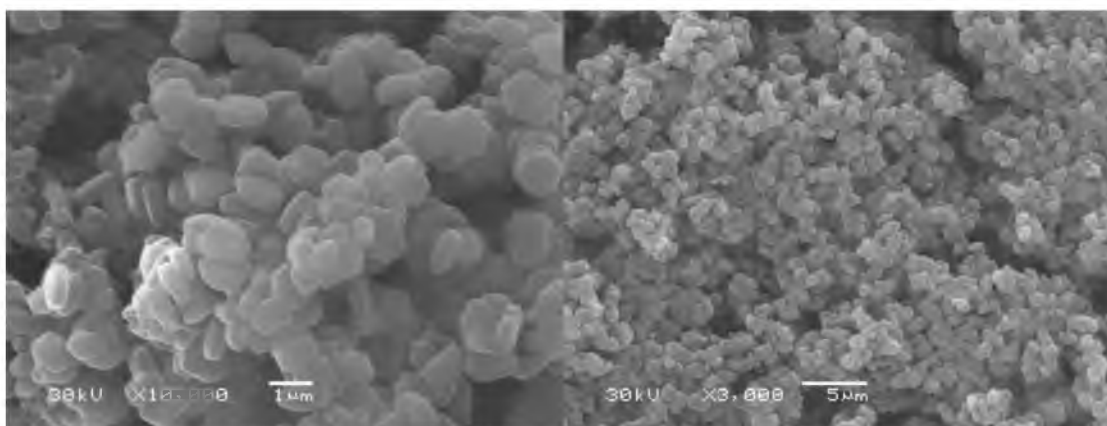


Рис. 3.7. Мікрофотографії кремнеземів, виконані за допомогою ПЕМ:  
 PNC-1 (а) та PNC-2 (б) – масштаб 50 нм, PNC-3  
 (в) – масштаб 20 нм, PNC-4 (г) – масштаб 100 нм.

Дослідження структури та морфології кремнеземів за допомогою скануючого електричного мікроскопу (рис. 3.8) показали, що частинки синтезованих кремнеземів мають різноманітну форму. Так, наприклад, кремнеземи функціоналізовані фосфатними і карбоксильними групами мають форму пластівців, а матеріали, наприклад, функціоналізовані тіольними групами – паличкоподібні.

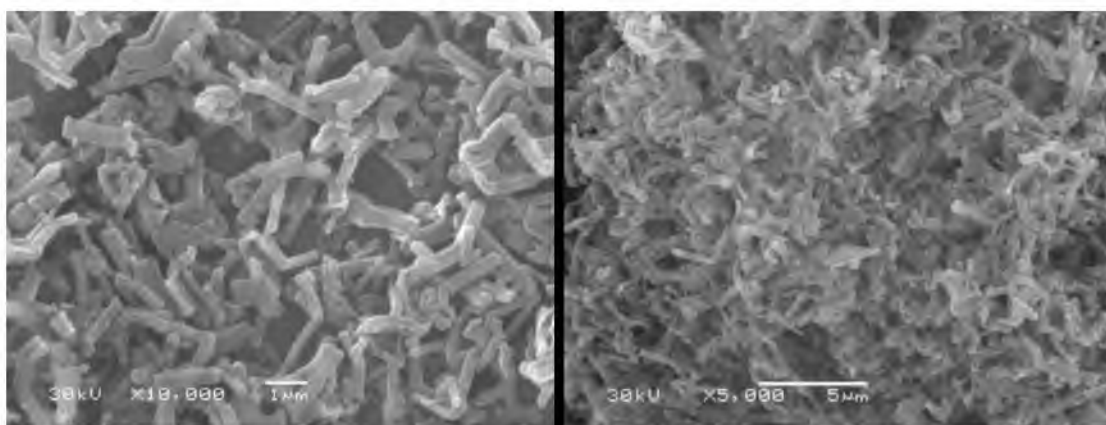
Розмір частинок для PNC-3 та PNC-4 коливається від 0,5 мкм до 1-1,2 мкм, тоді як для паличкоподібного матеріалу, функціоналізованого тіольними групами – від 0,1 мкм до 0,5 мкм в товщину і від 2 мкм до 5 мкм в довжину (рис. 3.8).

Таким чином, за допомогою функціоналізації можливо варіювати форму частинок сорбенту, що дозволяє впливати на питому поверхню і доступ до відкритих пор за певних умов.



(a)

(б)



(в)

(г)

Рис. 3.8. Мікрофотографії кремнеземів, виконані за допомогою СЕМ: PNC-3 (а) та PNC-4 (б), PSH (в) та PSHSOH (г).

### 3.7. Вивчення процесу сорбції катіонів важких металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів

Для даного дослідження було обрано два важких метала – нікель та свинець. Вибір металів пов'язаний з їх розповсюдженням та токсичністю. Визначення концентрації катіонів  $Ni^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  у відфільтрованих від сорбенту розчинах проводилось спектрофотометричним методом (результати представлені в табл. 3.4 та 3.5).

Таблиця 3.4. Значення оптичної густини відносно концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  в розчинах.

Об'єм розчину $\text{Ni}^{2+}$ , який брали на 25мл	Концентрація $\text{Ni}^{2+}$ в мірних колбах, моль/л	Оптична густина одержаних розчинів
0,5	0,000002	0,145
1	0,000004	0,333
2	0,000008	0,556
3	0,000012	0,834
5	0,00002	1,464

Таблиця 3.5. Значення оптичної густини відносно концентрації  $\text{Pb}^{2+}$  в розчинах.

Об'єм розчину $\text{Pb}^{2+}$ , який брали на 25мл	Концентрація $\text{Pb}^{2+}$ в мірних колбах, моль/л	Оптична густина одержаних розчинів
0,5	0,00002	0,21
1	0,000004	0,37
2	0,000008	0,66
3	0,000012	0,98
5	0,00002	1,7

Цей метод передбачає побудову залежності вимірюної оптичної густини від концентрації металу в розчині.

Калібрувальні графіки (рис 3.9 та 3.10) будували за даними табл. 3.4. та табл. 3.5.

Отримана залежність має лінійний характер, тобто описується лінійною функцією.

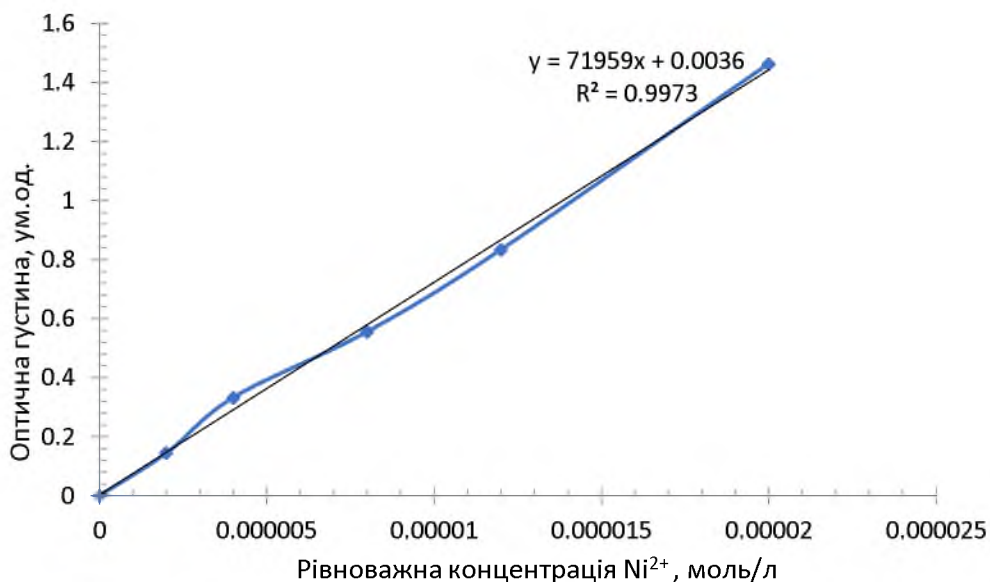


Рис. 3.9. Калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації розчину йонів Ni<sup>2+</sup>.

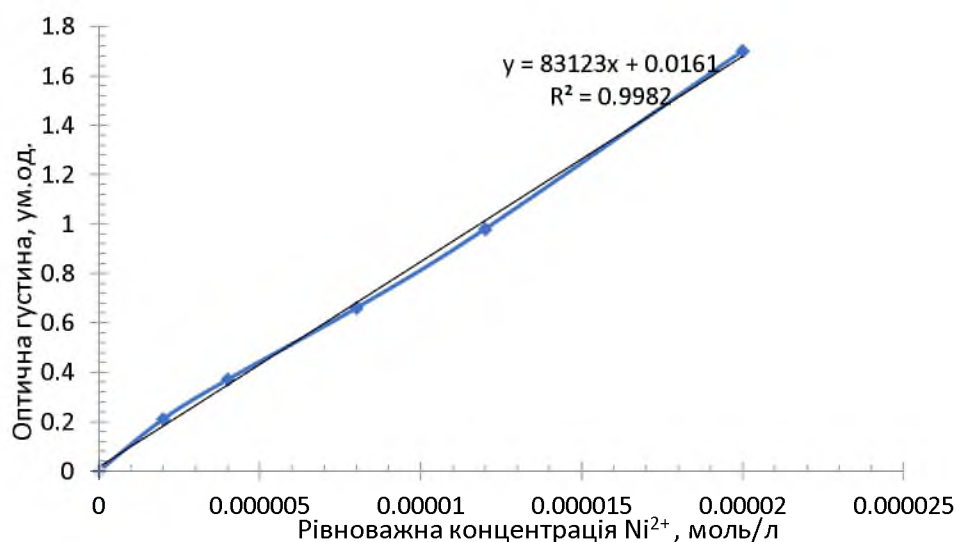


Рис. 3.10. Калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації розчину йонів Pb<sup>2+</sup>.

Значення оптичних густин для розчину з іонами Ni<sup>2+</sup>, які отримані спектрофотометричним методом (рис 3.9), описуються лінійною функцією (3.1):

$$A = 0,0036 + 71959 \cdot C_{Ni^{2+}}, \quad (3.1)$$

де A – оптична густина.

Значення оптичних густин для розчину з іонами  $Pb^{2+}$ , отримані спектрофотометричним методом (рис. 3.10), описуються лінійною функцією (3.2):

$$A = 0,0161 + 83123 \cdot C_{Pb^{2+}}, \quad (3.2)$$

де  $A$  – оптична густина.

Коефіцієнт кореляції Пірсона ( $R^2$ ) описує лінійність залежності оптичної густини від концентрації.

Для отриманих результатів для йонів  $Ni^{2+}$  –  $R^2$  становить 0,9973, для йонів  $Pb^{2+}$  –  $R^2$  становить 0,9982, що свідчить про достатньо високу точність лінійної залежності.

Використовуючи рівняння  $A=f(C_{Ni,Pb})$  розраховано концентрації розчинів йонів  $Ni^{2+}$  після сорбції (табл. 3.6).

Таблиця. 3.6. Сорбційні характеристики зразків PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4 для  $Ni^{2+}$ .

Зразок	Концентрація $Ni^{2+}$ до сорбції, моль/л	Оптична густина	Концентрація $Ni^{2+}$ після сорбції, моль/л	Статична сорбційна ємність, ммоль/г
PNC-1	0,006	0,795	0,000549	1,31
PNC-2	0,006	0,967	0,000333	1,38
PNC-3	0,006	0,899	0,00041	1,36
PNC-4	0,006	0,993	0,00046	1,34

За отриманими розрахованими даними було побудовано ізотерми адсорбції для йонів  $Ni^{2+}$  (рис. 3.10).

Згідно ізотермі адсорбції сорбційна ємність синтезованих зразків ФК складає від 1,31 до 1,38 ммоль/г по відношенню до катіонів  $Ni^{2+}$ .

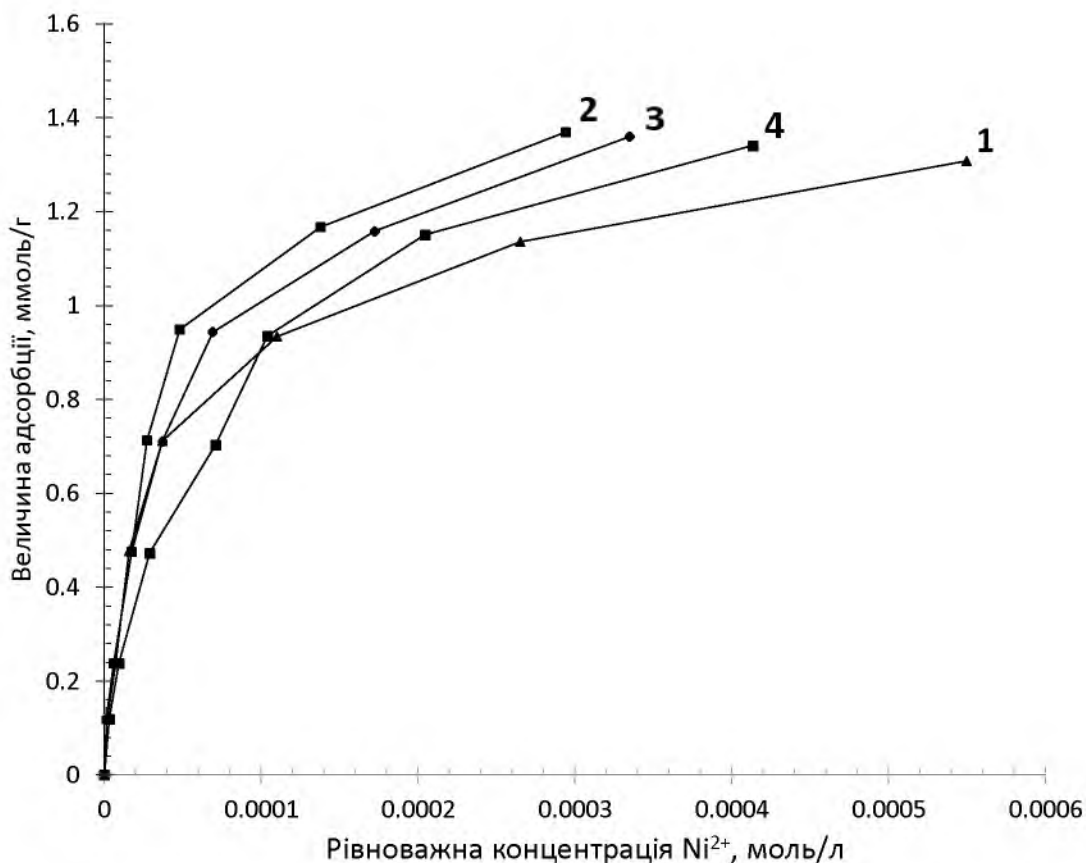


Рис. 3.10. Ізотерма адсорбції  $\text{Ni}^{2+}$  зразками:

1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Використовуюючи рівняння  $A=f(C_{\text{Ni,Pb}})$  розраховано концентрації розчинів йонів  $\text{Pb}^{2+}$  після сорбції (табл. 3.7).

Таблиця. 3.7. Сорбційні характеристики зразків PNC-1, PNC-2, PNC-3, PNC-4 для  $\text{Pb}^{2+}$ .

Зразок	Концентрація $\text{Pb}^{2+}$ до сорбції, моль/л	Оптична густина	Концентрація $\text{Pb}^{2+}$ після сорбції, моль/л	Статична сорбційна ємність, ммоль/г
PNC-1	0,006	0,607	0,00052	1,4
PNC-2	0,006	0,993	0,00038	2,7
PNC-3	0,006	0,809	0,00042	2,29
PNC-4	0,006	0,867	0,00048	1,7

За отриманими розрахованими даними було побудовано ізотерми адсорбції для йонів  $Pb^{2+}$ .

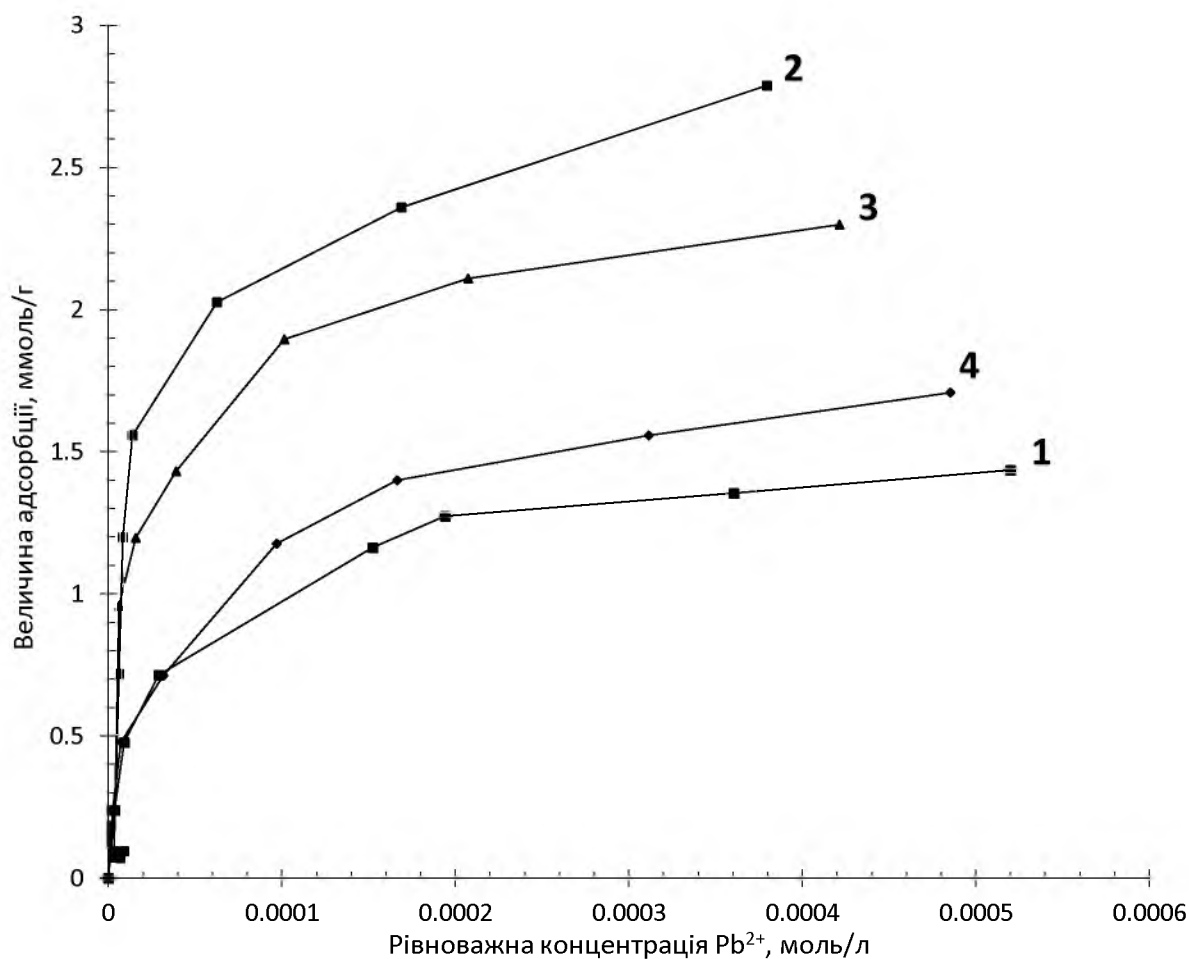


Рис. 3.11. Ізотерма адсорбції  $Pb^{2+}$  зразками:

1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Згідно ізотермі адсорбції сорбційна ємність синтезованих зразків ФК складає від 1,4 до 2,7 ммоль/г по відношенню до катіонів  $Pb^{2+}$ .

### 3.8. Дослідження кінетики сорбції катіонів важких металів за допомогою функціоналізованих кремнеземів

Вивчення кінетики сорбції катіонів  $Ni^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  проводили в статичних умовах за кімнатної температури  $20^{\circ}C$  (рис. 3.12 та рис. 3.13).

Використовували розчини нікол (II) нітрату та плюмбум (II) нітрату із початковою концентрацією 0,005М у відповідності до кількості зразків. Час контакту розчинів солей із сорбентами складав 5, 10, 15, 30 та 60 хв.

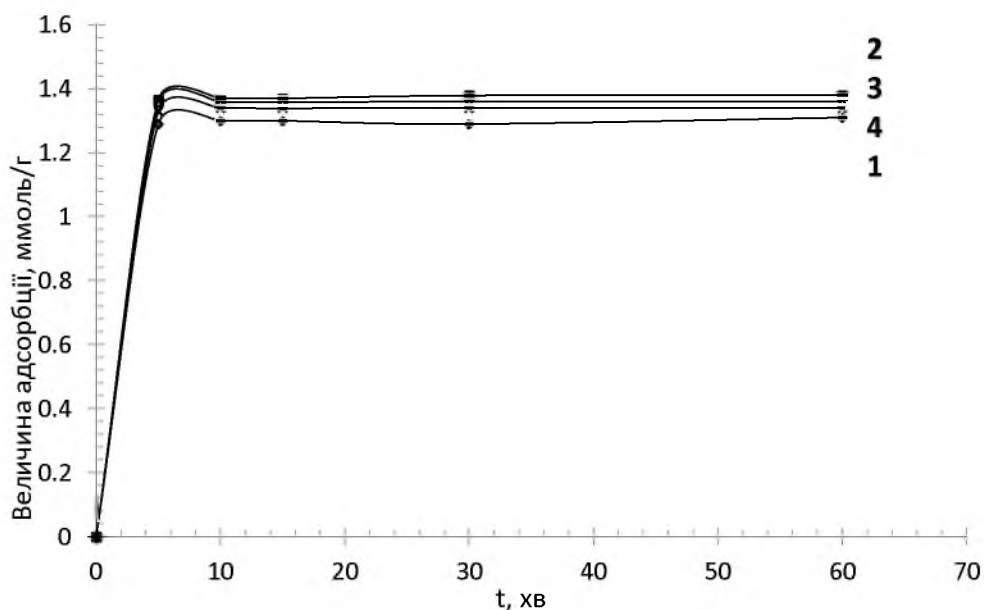


Рис. 3.12. Кінетичні криві сорбції йонів  $\text{Ni}^{2+}$  у статичних умовах для зразків: 1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Аналіз кінетичних кривих сорбції йонів  $\text{Ni}^{2+}$  показує, що сорбційна рівновага для ФК встановлюється впродовж 5-7 хвилин.

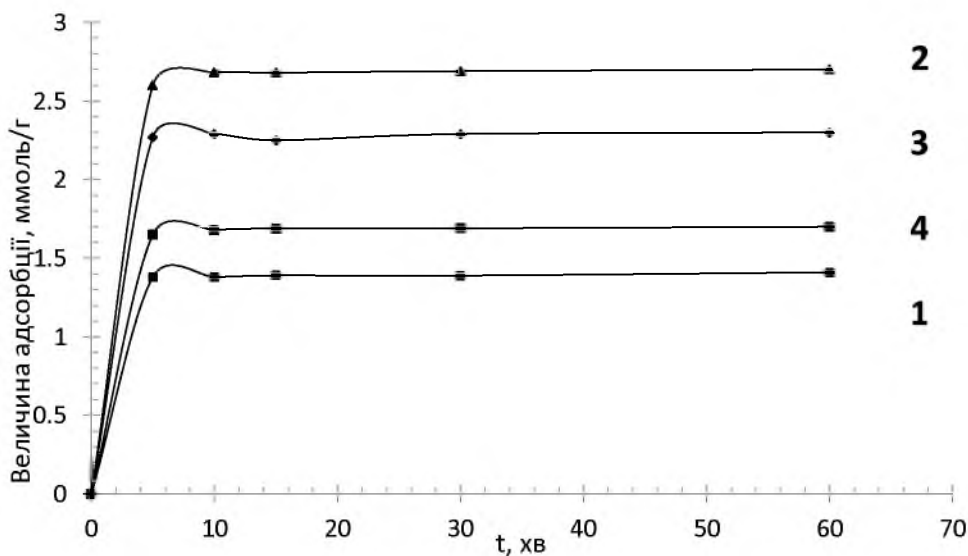


Рис. 3.13. Кінетичні криві сорбції  $\text{Pb}^{2+}$  у статичних умовах для зразків: 1 – PNC-1, 2 – PNC-2, 3 – PNC-3, 4 – PNC-4.

Аналіз кінетичних кривих сорбції іонів  $Pb^{2+}$  показує, що сорбційна рівновага аналогічно попереднім вимірам встановлюється впродовж 5-7 хвилин, що підтверджує інформацію з літературних даних про те, що кінетика сорбції є однаковою для будь-яких металів.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що за допомогою темплатного синтезу отримують функціоналізовані кремнеземи з більш впорядкованою структурою та розподілом пор за розмірами, а також з більшою кількістю відкритих пор, порівняно з золь-гель методом.
2. Синтезовано кремнеземи типу SBA-15, функціоналізовані фосфоновими і карбоксильними групами методом темплатного синтезу.
3. Підтверджено, що умови синтезу є економічно вигідними для синтезу кремнеземів в промисловості, а методика забезпечує повноту перебігу реакції без втрат реагентів.
4. Доведено, що співвідношення фосфоровмісного силану : карбоксивмісного силану : джерела кремнезему, яке дорівнює 2:3:2 є найбільш ефективним для вилучення йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$ , а співвідношення 2:2:3 є найбільш малоефективним.
5. Встановлено, що сорбційна ємність зразків визначається концентрацією функціональних груп та мало залежить від концентрації джерела кремнезему та характеру структури ФК.
6. Порівнянням кремнеземів, функціоналізованих лише фосфопоною групою, і кремнеземів, функціоналізованих фосфопоною і карбоксильною групами показано, що сорбційна ємність зростає в 1,5 рази при прищепленні карбокси групи до поверхні ФК.
7. Встановлено, що сорбційна ємність кремнеземів функціоналізованих фосфопоною і карбоксильною групою по відношенню до катіонів  $\text{Pb}^{2+}$  є в 2 рази більшою, ніж для катіонів  $\text{Ni}^{2+}$ .
8. За результатами кінетики сорбції катіонів металів показано, що сорбційна рівновага встановлюється за 5-7 хв.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S. Siddiquee. Heavy metal contaminants removal from wastewater using the potential filamentous fungi biomass: a review / S. Siddiquee, K. Rovina, and S. A. Azad // *Journal of Microbial and Biochemical Technology*. —2015. — Vol. 07. — pp. 384–393.
2. M. Boskabady. The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms: a review /M. Boskabady, N. Marefati, T. Farkhondeh, F. Shakeri // *Environment International*. —2018. — Vol. 120. — pp. 404–420.
3. V. Turan. Alleviation of nickel toxicity and an improvement in zinc bioavailability in sunflower seed with chitosan and biochar application in pH adjusted nickel contaminated soil / V. Turan, P. Muhammad, A. Ramzani, Q. Ali // *Archives of Agronomy and Soil Science*. —2018. — Vol. 64. — pp. 1053–1064.
4. K. Hrynkiewicz. Application of microorganisms in bioremediation of environment from heavy metals / K. Hrynkiewicz, C. Baum // *Environmental Deterioration and Human Health: Natural and Anthropogenic Determinants*. — 2014. — pp. 215–227.
5. I. Naiara. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications // I. Naiara, Z. Gonzalez, B. Ferrari, Y. Castro // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. — 2017. — Vol. 56. — pp.139–145.
6. P. Innocenzi. Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial / P. Innocenzi. — *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020. — Vol. 94. — pp. 544–550.
7. D. Durgalakshmi. Bioactive assessment of bioactive glass nanostructures synthesized using synthetic and natural silica resources // D. Durgalakshmi, R. Rakkesh, B. Subramanian // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2020. — Vol. 17. — Iss. 4. — pp. 1976-1984.

8. P. Lebed. Large Pore Mesoporous Organosilica-Phosphonate Hybrids as Highly Efficient and Regenerable Sorbents for Uranium Sequestration / P. Lebed, J. Savoie, J. Florek, et al. // *Chemistry of Materials*. — 2012. — Vol. 24. — pp. 4166–4176.
9. J. Zhu. Effective adsorption and concentration of carnosine by nickel species within mesoporous silica / J. Zhu, X. Zhu, J. Gu, L. Zhao, L. Jiang, Y. Qiu. — 2016. — Vol. 74. — pp. 211-218.
10. T. Woignier. Fractal Structure in Silica and Composites Aerogels / T. Woignier, J. Primera, A. Alaoui, P. Dieudonne, L. Duffours, P. Etienne // *Chemistry of Materials*. — 2021. — pp. 415–430.
11. P. Leroy. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles / P. Leroy, N. Devau, A. Revil, M. Bizi // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2013. — Vol. 410. — pp. 81-93.
12. R. Ciriminna. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications / R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. Ilharco, M. Pagliaro // *Chemical Reviews*. — 2013. — Vol. 113. — pp. 6592–6620.
13. M.Najafi. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel / M.Najafi, Y.Yousefi, A.Rafati // *Separation and Purification Technology*. — 2012. — Vol. 85. — pp. 193–205.
14. C. Hintze. Facile sol-gel synthesis of reduced graphene oxide/silica nanocomposites / C. Hintze, K. Morita, R. Riedel, E. Ionescu, G. Mera // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2016. — Vol. 36. — Issue 12. — pp. 193–205.
15. B. Gorji. Synthesis and Characterizations of Silica Nanoparticles by a New Sol-Gel Method / B. Gorji, M. Allahgholi Ghasri, R. Fazaeli, N. Niksirat // *Journal of Applied Chemical Research*. — 2012. — Vol. 6. — Issue 3. — pp. 22-26.
16. U. Thubsuang. Improvement in the pore structure of polybenzoxazine-based carbon xerogels through a silica templating method / U. Thubsuang, H. Ishida, S.Wongkasemjit, T. Chaisuwan // *Journal of Porous Materials*. — 2014. — Vol. 21. — pp. 401–411.

17. T. Batueva. Modified MCM-48 Mesoporous Materials and Their Sorption Capacity for Nonferrous Ions / T. Batueva, N. Kondrashova, M. Shcherban' // *Inorganic Materials*. — 2020. — Vol. 56. — pp. 360–365.
18. H. Saputra. Gel-like properties of MCM-41 material and its transformation to MCM-50 in a caustic alkaline surround / H. Saputra, R. Othman, A. Sutjipto, R. Muhida, M. Ani // *Materials Research Bulletin*. — 2012. — Vol. 47. — Issue 3. — pp. 732–736.
19. Z. Huang. Fabrication of mesostructured silica materials through co-structure-directing route / Z. Huang, S. Che // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 2015. — Vol. 88. — No. 5. — pp. 617–632.
20. S. Jena. Cetrimonium bromide assisted the formation of antimony alloy nanorods for use as an anode in lithium-ion and sodium-ion full-cells / S. Jena, A. Mitra, S. Das, D. Das, K. Das, B. Majumder // *Applied Surface Science*. — 2021. — Vol. 542. — pp. 148–152.
21. L. Parent. Direct in Situ Observation of Nanoparticle Synthesis in a Liquid Crystal Surfactant Template / L. Parent, D. Robinson, T. Woehl, W. Ristenpart, J. Evans, N. Browning, I. Arslan // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — No. 4. — pp. 3589–3596.
22. W. Si-Han. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles / W. Si-Han, M. Chung-Yuan, L. Hong-Ping // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — Vol. 42. — Issue. 9. — pp. 3862–3875.
23. Z. Liu. Temperature-Dependent Mechanochemical Wear of Silicon in Water: The Role of Si-OH Surface Groups / Z. Liu, J. Gong, C. Xiao, P. Shi, S. Kim, L. Chen, L. Qian // *Langmuir*. — 2019. — Vol. 35. — Issue. 24. — pp. 7735–7743.
24. A. Liberman. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine / A. Liberman, N. Mendez, W. Trogler, A. Kummel // *Surface Science Reports*. — 2014. — Vol. 69. — Issue. 2-3. — pp. 132–158.
25. M. Dulski. The impact of the functionalization of silica mesopores on the structural and biological features of SBA-15 / M. Dulski, M. Laskowska,

S. Sułowicz, T. Krzykowski, O. Pastukh, Ł. Laskowski // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2020. — Vol. 306. — pp. 132–158.

26. J. Moreno. Computational Study of APTES Surface Functionalization of Diatom-like Amorphous SiO<sub>2</sub> Surfaces for Heavy Metal Adsorption / J. Moreno, K. Pan, Y. Wang // *Surface Science Reports*. — 2020. — Vol. 36. — Issue. 20. — pp. 5680–5689.

27. O. Osta. Direct Synthesis of Mesoporous Organosilica and Proof-of-Concept Applications in Lysozyme Adsorption and Supported Catalysis / O. Osta, D. Partouche, F. Gallier, N. Brodie-Linder, C. Alba-Simionesco // *ACS Omega*. — 2020. — Vol. 5. — Issue. 30. — pp. 18842–18848.

28. P. Finger. Direct synthesis of Cu supported on mesoporous silica: Tailoring the Cu loading and the activity for ethanol dehydrogenation

29. J. Miles. Dependence of deposition method on the molecular structure and stability of organosilanes revealed from drafting by tetrabutylammonium fluoride / J. Miles, Y. Ko, J. Genzer // *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 22. — pp. 658–666.

30. M. Manzano. Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery / M. Manzano, M. Vallet-Regí // *Smart and Responsive Micro- and Nanostructured Materials*. — 2020. — Vol. 30. — pp. 268–272.

31. R. Kankala. Nanoarchitected Structure and Surface Biofunctionality of Mesoporous Silica Nanoparticles / R. Kankala, Y. Han, J. Na, C. Lee, W. Wu // *Advanced materials*. — 2020. — Vol. 12. — pp. 125–127.

32. B. Cazula. Optimization of experimental conditions for the synthesis of Si-MCM-41 molecular sieves using different methods and silica sources / B. Cazula, L. Oliveira, B. Machado, H. Alvesac // *Materials Chemistry and Physics*. — 2021. — Vol. 266. — pp. 327–329.

33. S. Karnati. Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder / S. Karnati, D. Oldham, E. Fini, L. Zhang // *Construction and Building Materials*. — 2019. — Vol. 211. — pp. 1065–1072.

34. W. Harrison. Mesoporous Silica Nanoparticles Carrier for Urea: Potential Applications in Agrochemical Delivery Systems / W. Harrison, G. Erastus, P. Kioni, Z. Tang, Y. Gao // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 12. — pp. 2221-2228.
35. Y. Trofimova. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / Y. Trofimova, D. Kurdyukov, S. Yakovlev, D. Kirilenko, Y. Kukushkina, A. Nashchekin, A. Sitnikova, M. Yagovkina // *Journal of Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 24. — pp. 155-160.
36. A. Castellano. Synthesis and characterization of a phosphorus/nitrogen-based sol-gel coating as a novel halogen- and formaldehyde-free flame-retardant finishing for cotton fabric / A. Castellano, C. Colleoni, G. Iacono, A. Mezzi, M. Plutino, G. Malucelli // *Polymer Degradation and Stability*. — 2019. — Vol. 162. — pp. 148-159.
37. K. Aoki. Immobilization of chiral phosphine ligands on silica gel by means of the allyl silane method and their use for catalytic asymmetric reactions / K. Aoki, T. Shimada, T. Hayashi // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2004. — Vol. 15. — pp. 1771-1777.
38. K. Stawicka. The importance of residual water for the reactivity of MPTMS with silica on the example of SBA-15 / K. Stawicka, M. Gierada, J. Gajewska, F. Tielens, M. Ziolek // *Applied Surface Science*. — 2020. — Vol. 513. — pp. 364-367.
39. B. Lee. Preparation of bicontinuous mesoporous silica and organosilica materials containing gold nanoparticles by co-synthesis method / B. Lee, H. Zhu, Z. Zhang // *Microporous and Mesoporous Mater.* — 2004. — Vol. 70. — pp. 71-80.
40. O. Dudarko. Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions / O. Dudarko, C. Gunathilake, N. Wickramaratne, V. Sliesarenko, Y. Zuba, J. Górka, S. Daic, M. Jaroniec // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2015. — Vol. 482. — pp. 1-8.

41. M. Bruzzoniti. Retention of heavy metal ions on SBA-15 mesoporous silica functionalized with carboxylic groups / M. Bruzzoniti, A. Prella, C. Sarzanini, B. Onida, S. Fiorilli, E. Garrone // *Journal of Separation Science*. — 2007. — Vol. 30. — Issue 15. — pp. 2414-2420.

42. S.-W. Song. In Situ Infrared Study of SBA-15 Functionalized with Carboxylic Groups Incorporated by a Co-condensation Route / S.-W. Song, K. Hidajat, S. Kawi // *Langmuir*. — 2005. — Vol. 21. — Issue 21. — pp. 9568-9575.

43. О. Дударко. Сорбционные свойства полисилоксановых ксерогелей, функционализированных производными фосфоновой кислоты, по отношению к ионам  $Hg^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  и  $UO^{2+}$  / О. Дударко, В. Гончарик, В. Семений, Ю. Зуб // *Защита металлов*. — 2007. — Т.44. — No.2. — с. 193–197.

44. О. Дударко. Синтез, будова та сорбційні властивості полісилоксанових сорбентів, функціоналізованих похідними фосфонові кислоти / О. Дударко, Ю. Зуб // *Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 90-річчю НАНУ „Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів”*. — 2008. — с.84–85.

45. S. Kannan. Extraction and structural studies of an unexplored monoamide, N,N'-dioctyl,  $\alpha$ -hydroxy acetamide with lanthanide(iii) and actinide(iii) ions / S. Kannan, B. Vats, I. Pius, D. Noronha, P. Dharmi, P. Naikb, M. Kumarc // *Dalton Transactions*. — 2014. — Vol. 43. — pp. 5252-5255.

46. J. Florek. Functionalization of mesoporous materials for lanthanide and actinide extraction / J. Florek, S. Giret, E. Juère, D. Larivièreac, F. Kleitz // *Dalton Transactions*. — 2016. — Vol. 45. — pp. 14832-14854.

47. M. Karimi. Fluorescence-enhanced optical sensor for detection of  $Al^{3+}$  in water based on functionalised nanoporous silica type SBA-15 / M. Karimi, A. Badieia, G. Ziarani // *Chemical Papers*. — 2016. — Vol. 70. — Issue 11. — pp. 1431–1438.