



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

**Кваліфікаційна робота**  
освітній ступінь – бакалавр

на тему: «**ОДЕРЖАННЯ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНОВИХ  
КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ З НІТРОГЕНОВМІСНИМИ  
ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ ХРОМУ (VI) З  
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**»

Виконав: студент 4-го року навчання,  
Спеціальності  
102 Хімія

Петришин Володимир Вадимович 

Науковий керівник Третініченко В.А.,  
кандидат хімічних наук,  
старший викладач 

Рецензент Горюхов Р.Б.

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою 92 балів (відмінно)

Секретар ЕК Мурланова Т.В. 

« 12 » серпня 2024 р.

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

**Кваліфікаційна робота**  
освітній ступінь – бакалавр

на тему: **«ОДЕРЖАННЯ ПОЛОРГАНОСИЛОКСАНОВИХ  
КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ З НІТРОГЕНОВМІСНИМИ  
ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ЙОНІВ ХРОМУ (VI) З  
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ»**

Виконав: студент 4-го року навчання,  
Спеціальності  
102 Хімія

Петришин Володимир Вадимович

Науковий керівник Третініченко В.А.,  
кандидат хімічних наук,  
старший викладач

Рецензент \_\_\_\_\_

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою \_\_\_\_\_

Секретар ЕК Мурланова Т.В.

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 р.

Київ – 2024

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1 Забруднення навколишнього середовища сполуками хрому. Джерела забруднення сполуками хрому.....	6
1.2 Аналіз існуючих технологій очищення водних ресурсів від надлишкових концентрацій йонів хрому.....	9
1.3. Кремнеземні адсорбенти, особливості їх будови та одержання для спрямованого використання у вилученні важких металів, в тому числі йонів хрому..	13
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
2.1 Методика синтезу нітрогеновмісних наночастинок кремнезему.....	23
2.2. Фізико-хімічні методи дослідження синтезованих матеріалів.....	28
2.2.1. Метод інфрачервоної спектроскопії.....	28
2.2.2. Адсорбційно-об'ємний метод.....	29
2.2.3. Електронна мікроскопія.....	30
2.2.4. Метод елементного аналізу.....	30
2.2.5. Термічний аналіз.....	31
2.2.6. Електрокінетичний аналіз.....	32
2.2.7. Спектрофотометричний метод.....	32
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ...	34
3.1. Вивчення морфології нітрогеновмісних полісілоксанових сферичних частинок.....	34
3.2. Встановлення складу, будови та структури нітрогеновмісних полісілоксанових сферичних частинок.....	35
3.3. Дослідження факторів, що впливають на структурно-адсорбційні характеристики нітрогеновмісних полісілоксанових сферичних частинок.....	39
3.4. Дослідження адсорбційних властивостей нітрогеновмісних полісілоксанових сферичних частинок щодо йонів Cr(VI).....	42
ВИСНОВКИ.....	52

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....53

## ВСТУП

Забруднення йонами хрому становить значну загрозу навколишньому середовищу. Такі промислові види діяльності, як виробництво хроматів, металообробка, фарбування текстилю та дублення шкіри, значною мірою сприяють забрудненню Cr(VI). Продукти, що використовують Cr(VI), виробляють близько 1942 кТ/рік, а відходи складають приблизно 17,5 т/рік [1, 2]. Крім того, хромітові шахти та неправильна утилізація відходів можуть призводити до викиду Cr(VI) у ґрунтові води. Ці викиди негативно впливають на прісноводні водойми, ґрунт, рослини, здоров'я тварин і людей, а також на наземні та водні екосистеми. Тривалий вплив хрому може призвести до шкідливих наслідків, діючи як мутаген, тератоген і канцероген. ВООЗ встановлює гранично допустиму концентрацію Cr(VI) у питній воді 0,05 мг/л [2, 3].

Хром, особливо у вигляді хромату та дихромату, залишається розчинним при всіх рівнях рН, але може випадати в осад у присутності двовалентних катіонів. Цей токсичний метал вражає наземні рослини, водний фітопланктон і різні організми. У той час як низькі рівні хрому сприяють росту культур, вищі концентрації пригнічують фотосинтез і поглинання поживних речовин, викликаючи фізіологічні та структурні зміни, включаючи зменшення довжини коренів, хлороз, некроз і пошкодження ДНК. Накопичення в ґрунті знижує врожайність сільськогосподарських культур. У водних екосистемах забруднення хромом негативно впливає на водорості, водні рослини, безхребетних і рибу, потенційно досягаючи небезпечних рівнів біоаккумуляції та порушуючи їхнє виживання та розмноження. Токсичний ефект залежить від виду, солоності, рН, температури та інших факторів [4].

Актуальність цієї роботи полягає у створенні нового класу сорбентів, які зможуть ефективно адсорбувати аніони, що містять Cr(VI).

Метою роботи є розробка одноетапної методики одержання поліорганосилоксанів функціоналізованих четвертинними амонієвими групами, аналіз складу та структури одержаних матеріалів, а також оцінка їх адсорбційних властивостей відносно Cr(VI).

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості одержаних золь-гель методом нітрогеновмісних поліорганосилоксанових матеріалів, вплив умов синтезу на структурно-адсорбційні характеристики та сорбційні властивості.

Об'єкт дослідження – функціоналізація четвертинними амонієвими групами поліорганосилоксанових матеріалів.

Для досягнення мети були поставлені такі задачі

1. Проаналізувати літературні джерела та підібрати оптимальні умови синтезу функціоналізованих полісилоксанових та полісілсесквіоксанових матеріалів.
2. За розробленими методиками одержати зразки з нітрогеновмісними функціональними групами з різними структуроутворюючими силанами.
3. За допомогою фізичних методів вивчити склад, будову та властивості одержаних зразків.
4. Дослідити адсорбційні властивості отриманих нітрогеновмісних матеріалів, щодо вилучення Cr(VI) вмісних аніонів

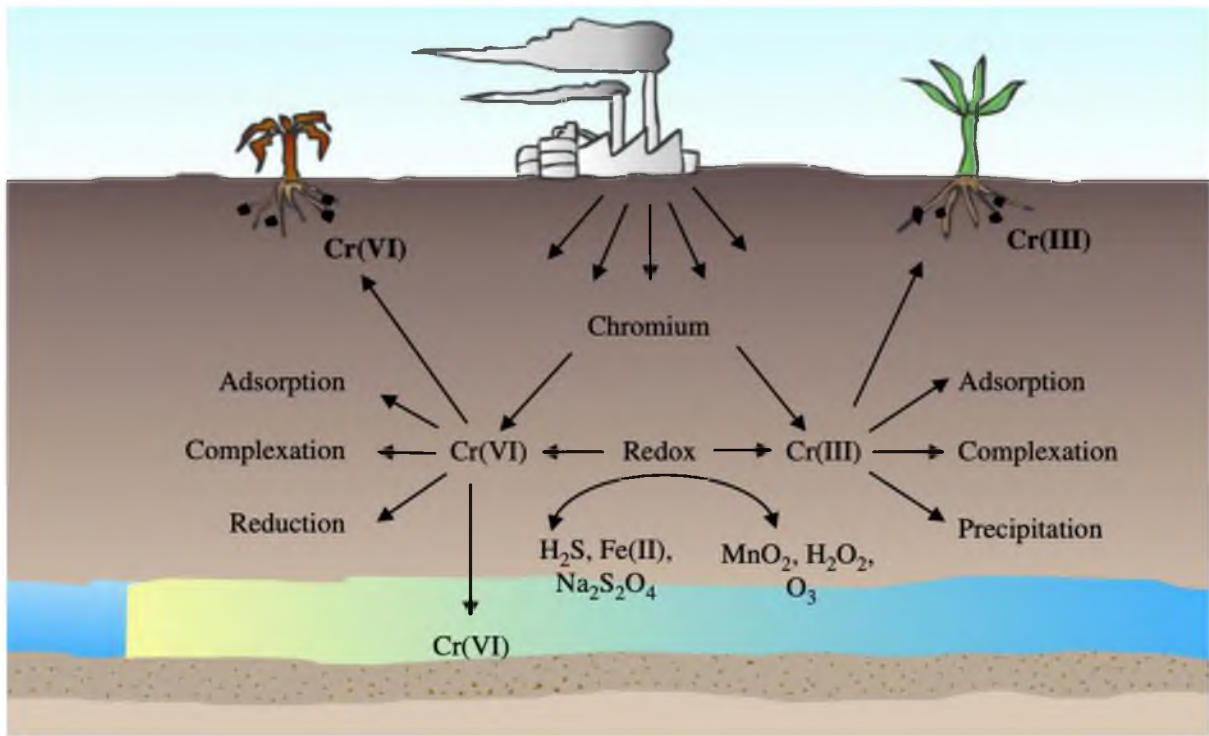
## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Забруднення навколишнього середовища сполуками хрому.

#### Джерела забруднення сполуками хрому

Хром (Cr) є життєво необхідним мікроелементом для функціонування організму людини, але його надмірна присутність, у тому числі у формі шестивалентного хрому Cr(VI), є дуже небезпечним для життя. Найчастіше хромати потрапляють у природу саме як відходи підприємств та спускаються у найближчі водойми. Це забруднення становить значну екологічну загрозу для водних ресурсів нашої планети. Надмірний контакт організму з хромом призводить до його накопичення у тканинах живих організмів, в подальшому це негативно впливає на метаболічну активність рослин, перешкоджаючи їх росту та знижуючи якість овочів і зернових культур. Cr(VI) також небезпечний своєю токсичною, мутагенною та канцерогенною дією. Це призводить до серйозних проблем зі здоров'ям, таких як ураження шкіри, виразки та перфорація носової перегородки, перфорація барабанної перетинки, зниження сперматогенезу та карцинома легень [5]. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) зазначає, що норма вмісту хрому (Cr) у питній воді повинна не перевищувати 50 мкг/л [7]. Міжнародне агентство з вивчення раку (МАВР) класифікувало Cr(VI) як канцероген першої групи, тобто канцерогенний для людини. Саме тому контроль та зниження рівню хрому воді є дуже важливим у сучасному світі, саме це і визначає актуальність роботи.

Такі галузі промисловості, як дублення шкіри, гальваніка, виробництво цементу, текстильна промисловість, виробництво сталі, фарб і металообробка, ці галузі сприяють найбільшому викиду відходів хрому в навколишнє середовище [5, 8].



**Рис. 1.1.** Схематичне зображення динаміки розповсюдження хрому у навколишньому середовищі [5]

Приблизно 80% хрому, що видобувається, використовують в металургії. У всьому світі близько 170 000 тон відходів хрому щорічно скидається в навколишнє середовище внаслідок промислової та виробничої діяльності [5, 9].

Найбільша кількість хрому потрапляє безпосередньо на поверхню землі при захороненні вловленої та донної золи, що утворюється при спалюванні вугілля. Значні обсяги цього попелу, що потрапляють у ґрунтові води, можуть призвести до підвищення концентрації Cr(VI), в місцях переробки та активного використання вугілля. Процеси хромування відбуваються у спеціальних ваннах, що містять хромову кислоту. Ще одним джерелом викидів Cr(VI) є футерування вогнетривкою цеглою скловарних печей. Плюмбум (II) хромат ( $PbCrO_4$ ), пігмент, що використовується в жовтій фарбі, наприклад, для розмежування смуг руху, є незначним джерелом Cr(VI) [5, 10].

Нерегульований викид Cr(VI) становить загрозу для довкілля, оскільки нещодавні дослідження вказують на зростання його концентрації, особливо у

поверхневих та підземних водах, що перевищує встановлені ліміти для прісної води, стічних вод та ґрунту. Cr(VI) також впливає на наземні рослини, водний фітопланктон та інші організми. Токсичність Cr проявлялась при концентраціях від 0,5 до 5,0 мг/л у розчинах для живлення сільськогосподарських культур і 5-100 мг/г у ґрунті. Концентрація Cr у рослинах за нормальних умов не перевищує 1 мкг/г [5, 10, 11].

Не дивлячись на те, що Cr і не відіграє значної ролі в метаболізмі, розвитку рослин, він створює загрози для їх існування. У деяких рослин відсутній механізм транспортування Cr, і він транспортується разом з іншими йонами, такими як сульфат або ферум. Високі концентрації Cr у рослинах викликають фізіологічні та морфологічні зміни. Підвищені рівні Cr порушують фотосинтетичну активність рослин, механізми поглинання води та мінеральних поживних речовин, що призводить до уповільнення розвитку рослин [5, 12].

Рослини можуть витримувати несприятливі умови, однак надмірна кількість Cr може ініціювати різні метаболічні зміни в рослинах. Cr може безпосередньо спричиняти окислювальні пошкодження, що призводить до утворення активних форм кисню в рослинах. Генерація АФК зростає в умовах стресу, що призводить до пошкодження ДНК, білків і пігментів, посилення перекисного окислення ліпідів і пошкодження плазматичної мембрани [5].

Вплив Cr(VI) на водні екосистеми базується на його стійкості та здатністю спричиняти негативний вплив на біологічні системи, включаючи рибу в забруднених Cr(VI) водно-болотних угіддях. Cr накопичується у водоростях, водних рослинах, безхребетних і рибах, часто досягаючи небезпечних концентрацій і чинячи токсичний вплив на їх ріст і розвиток. На поглинання Cr впливають вид, розмір, солоність, стадія розвитку, рН, інші забруднювачі, температура та лужність води. Токсичний вплив Cr(VI) на водорості є низьким, проте він може знижувати ріст і швидкість фотосинтезу інших водних рослин. Cr(VI) має токсичний вплив на розмноження безхребетних. У риб, що зазнали впливу Cr(VI), спостерігаються відмінності у часі вилуплення, пошкодження ДНК. Також Cr(VI) має негативний ефект для риб, коли

він потрапляє в організм риби, то починає руйнувати органи черевної порожнини, такі як печінка та нирки [13, 14, 15].

Розподіл хрому у воді регулюється, трьома видами реакцій: окиснення-відновлення, сорбція-десорбція та осадження-розчинення.

Cr(VI) є сильним окисником і залишається стабільним за високих окисно-відновних потенціалів при відсутності відновників. У воді Cr(VI) існує у кількох йонних формах і добре розчинний у широкому діапазоні рН. Cr(VI) гідролізується з утворенням  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Серед них,  $\text{CrO}_4^{2-}$  є основним представником Cr(VI) у воді. При концентраціях, що перевищують  $520 \text{ mg l}^{-1}$ , Cr(VI) піддається димеризації, утворюючи дихромат ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), що можна зафіксувати по зміні кольору з жовтого ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) на помаранчевий ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Як  $\text{CrO}_4^{2-}$ , так і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  складаються з тетраедричного розташування координованих кисневих груп [5, 16].

## **1.2. Аналіз існуючих технологій очищення водних ресурсів від надлишкових концентрацій йонів хрому**

Під час виробництва питної води, використовуються різні методи її очистки від хрому. Кожен з цих методів очищення має певні обмеження, і часто буває складно дотриматися стандартів при використанні цих підходів.

Загалом існує 5 основних методів видалення Cr(VI) з води:

- Коагуляція - осадження – фільтрація.
- Адсорбція на різних носіях.
- Іонний обмін.
- Мембранні технології та електродіаліз.
- Біологічне видалення [17, 18].

Найбільшим недоліком використання цих методів очищення є їх висока ефективність при високих концентраціях хрому, що рідко можна спостерігати при аналізі підземних водах, та їх обмежена ефективність при низьких концентраціях хрому. Цей фактор робить на багато важчим процес очищення хрому у водах з малими

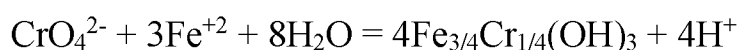
концентраціями хрому, щоб після очищення концентрація хрому відповідала стандартам ВООЗ [18]. Розглянемо більш детально кожен метод.

### 1.2.1. Коагуляція, осадження, фільтрація

У водопідготовці для видалення Cr(VI) традиційно використовується коагуляція з використанням квасців і коагулянтів на основі Fe(III). Процес передбачає хімічне відновлення Cr(VI) до Cr(III) за допомогою ферум (II) сульфату, заліза, сульфур (IV) оксиду або натрій гідросульфіту з подальшим осадженням Cr(OH)<sub>3</sub>. При використанні ферум (II) сульфату майже повне видалення Cr(VI) досягається завдяки швидкому відновленню йонами Fe(II), що призводить до осадження у вигляді Cr(OH)<sub>3</sub>. Цей процес відновлення відбувається доволі швидко і є ефективним у діапазоні pH 5,0-9,0. Необхідна доза Fe(II) в 3-5 разів перевищує концентрацію Cr(VI). У одному з варіантів цього методу Fe(II) електрохімічно вводять у воду, що містить Cr(VI), вивільняючи іони Fe<sup>2+</sup> і сприяючи відновленню Cr(VI) [18, 19].

Ефективність солей Fe(II) полягає в одночасному проходженні окисно-відновних процесів, де йони Fe(II), відновлюючи Cr(VI), окиснюються до сполук Fe(III). Утворені *in situ* сполуки Fe(III) діють як чудові коагулюючі агенти, спричиняючи коагуляцію погано розчинних у воді сполук Cr(III). Утворені агрегати Fe(III)-гідроксид-Cr(III)-гідроксид стають піддатливими до звичайного розділення фаз тверда та рідка [18, 20].

При pH > 6,5 окисно-відновна реакція між Cr(VI) і Fe(II) може бути виражена як:



### 1.2.2. Адсорбція на різних носіях

Методом адсорбції видаляють неорганічні і органічні комплекси металів, а також оксианіонні метали, такі як CrO<sub>2</sub><sup>-2</sup> і SeO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, які не можуть бути ефективно видалені традиційними методами очищення. Адсорбція з використанням ферум оксидів демонструє вищу ефективність видалення порівняно з процесами осадження

для зменшення концентрації різних металів у розчинах. Феригідрит, аморфний ферум (III) оксид, широко використовується як адсорбент у процесах видалення металів. SiO<sub>2</sub> з покриттям з ферум (III) оксидом, утворений покриттям кварцового піску нітратом заліза, виявився ефективним у видаленні хрому зі стічних вод [1, 21, 22].

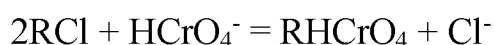
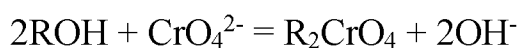
Активоване вугілля також є широко використовуваним адсорбентом для видалення різних забруднювачів, включаючи важкі метали. Враховуючи його спорідненість до важких металів, у кількох лабораторних дослідженнях було вивчено ефективність активованого вугілля у видаленні як Cr(III), так і Cr(VI). Однак наразі немає даних щодо застосування та ефективності активованого вугілля для видалення низьких концентрацій хрому з джерел питної води [18, 23, 24].

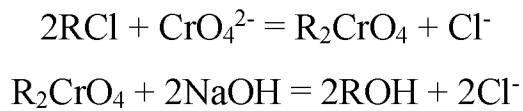
### 1.2.3. Йонний обмін

Йонний обмін є однією з найкращих і при цьому доступних технологій. Ця технологія є добре дослідженою та освоєною, особливо ефективна для невеликих систем, призначених для видалення низьких концентрацій хрому. Було проведено багато досліджень з видалення хрому за допомогою йонного обміну. Катіоніти демонструють ефективність для видалення Cr(III), тоді як аніоніти підходять для видалення Cr(VI). У випадку видалення Cr(VI) зазвичай використовують аніоніти з сильними основами. Теоретично аніонний обмін з синтетичними смолами вважається одним з найкращих методом для видалення хрому, оскільки хромат-йон є найбільш поширеним серед аніонів, що містяться у воді [18, 25, 26].

Різні йонообмінні смоли, включаючи сильні аніоніти (IRA-900), слабкі аніоніти (IRA-94, MAC3) та катіонообмінні смоли (Amberlite IR-120), були використані для видалення хрому з води [18, 26].

Реакції іонного обміну та регенерації для хромат-йону представлені рівняннями:





Для видалення хроматів з води при кислотному рН зазвичай використовують слабкоосновні аніонообмінні смоли. Ці смоли піддаються регенерації з використанням стехіометричного співвідношення натрій гідроксиду. У випадках, коли метою є усунення слідів хрому з водопровідної води з нейтральним рівнем рН, кращим вибором є аніоніти з сильною основою. Регенерація цих смол здійснюється за допомогою концентрованого розчину натрій хлориду (5 - 8%). Ефективність регенерації можна підвищити, додавши до регенераційного розчину NaOH, що призведе до переходу смоли з форми  $\text{HCrO}_4^-$  у форму  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Однак цей метод має певні обмеження, включаючи необхідність регулярної регенерації та утилізації концентрату, потенційне забруднення смол і вплив інших іонів, присутніх у воді, на ефективність видалення [18, 25].

#### **1.2.4. Мембранні технології та електродіаліз**

Мембранна технологія очистки води, а саме, зворотний осмос, відзначається як один з найсучасніших методів видалення хрому. Зворотний осмос є дуже ефективним у видаленні всіх форм хрому. Застосування зворотного осмосу успішно видаляє хром та інші важкі метали з різноманітних стічних вод [18, 27,].

Нанофільтрація теоретично може також ефективно видаляти Cr(VI). При цьому, різні модифікації мембранної технології були досліджені на предмет їхньої ефективності у видаленні хрому. Ці модифікації включають ультрафільтрацію, а також використання полімерних мембран і іонообмінних мембран. Деякі дослідники також повідомляли про ефективність електродіалізу для видалення Cr(III) з води та стічних вод [18, 28, 29, 30].

Хоч зворотний осмос є цілком задовільним варіантом для видалення хрому при виробництві питної води, присутня критична проблема забруднення мембран, яка найвірогідніше буде приносити великі економічні й експлуатаційні витрати. Також

важливим питанням є унеможливлення корозії обсадних труб свердловин і захоплення повітря, яке може призвести до окислення сполук феруму і сульфуру, що є дуже важливим для запобігання сильного забруднення мембран. Саме тому, для трубопроводів використовують некорозійно стійкі матеріали, наприклад, нержавіюча сталь, полівінілхлорид і скловолокно. Крім того, використання вертикальних турбінних насосів з механічними ущільненнями або занурювальних насосів забезпечує практично герметичність системи [18,30].

### **1.2.5. Біологічне видалення**

На основі результатів лабораторних досліджень, були вивчені різні методи біологічного видалення хрому зі стічних вод за допомогою різних бактерій (біологічне відновлення та осадження) або біомаси (біосорбція). Методи біологічного видалення демонструють високу ефективність саме за нижчих рівнів рН <6 [18, 31].

Біологічне відновлення Cr(VI) є одним з перспективних методів, якому приділяється все більше і більше уваги. Для відновлення Cr(VI) як в аеробних, так і в анаеробних умовах використовують різні види бактерій, включаючи *Pseudomonas fluorescens* LB300, *Enterobacter cloacae* HO1 і *Bacillus* sp. [18, 31].

### **1.3. Кремнеземні адсорбенти, особливості їх будови та одержання для спрямованого використання у вилученні важких металів, в тому числі йонів хрому**

Золь-гель полімеризація тетраалкоксисиланів, таких як TEOS і TMOS, дає можливість для ефективного та простого створення аморфних силікагелів. Цей процес включає реакції гідролізу та конденсації, які утворюють хімічні зв'язки Si-O-Si з алкоксисиланів. Ці реакції каталізуються кислотами та лугами, утворюючи розчини полімерів кремнезему. Ці полімери ростуть, до досягнення критичного розміру, під час гелеутворення, що призводить до утворення твердого гелю. Процес створення кремнеземного каркасу відбувається внаслідок реакцій гідролізу та

конденсації, за якими слідує сушіння та обробка (наприклад, спікання). Зміна будь-якого з цих етапів під час формування гелю може вплинути на кінцеву морфологію кремнезему, тим самим дозволяючи контролювати такі важливі фізичні властивості, як пористість і прозорість [18].

Введення органічних замісників в неорганічний каркас полімерів, таких як кремнезем, значно розширює діапазон їхніх фізичних і хімічних властивостей. Це призводить до появи гібридних органічно-неорганічних матеріалів, починаючи від фізичних сумішей неорганічних оксидів та органічних молекул і закінчуючи гібридами, в яких органічні фрагменти ковалентно зв'язані з кремнієм. Властивості фізичних сумішей залежать від компонентів та їхніх розмірів, зі зменшенням розміру доменів збільшується площа міжфазної поверхні, що призводить до покращення властивостей полімеру. Представниками таких сполук є продукти золь-гель полімеризації трифункціональних органосиланів, відомих як силсесквіоксани, що демонструють справжні молекулярні композитні властивості з емпіричною формулою  $\text{RSiO}_{1.5}$ . Системи матеріалів можуть бути отримані з  $\text{RSiX}_3$  реакцією соконденсації з мономерами, що містять більш високу функціональність, такими як TEOS або TMOS. На кінцеву морфологію гібридного матеріалу впливає співвідношення  $\text{RSiX}_3/\text{TEOS}$  та умови обробки, пропонуючи цілий ряд морфологій [18].

### **1.3.1. Місткові полісилсесквіоксани**

Гібридні органно-неорганічні матеріали можуть бути виготовлені з молекулярних одиниць, що містять органічний місток, з'єднаний з двома або більше трифункціональними силільними групами гідролітично стійкими Si-C зв'язками. Використовуючи золь-гель полімеризацію таких полі(триалкоксисилільних) мономерів, ми отримуємо сітчасті матеріали, відомі як місткові полісилсесквіоксани. Така структура сприяє реалізації комбінованого потенціалу органічних і неорганічних компонентів в аморфних полімерах з точно сконструйованими властивостями на молекулярному рівні. Місткові полісилсесквіоксани можна

модифікувати за допомогою різноманітних органічних сполучних груп, інтегрованих як невід'ємні компоненти системи, що дозволяє використовувати широкий діапазон співвідношень органічних і неорганічних компонентів без фазового розділення [18, 32].

Перші приклади цих матеріалів можна спостерігати, як продукт реакцій золь-гель кополімеризації за участю TEOS або TMOS з гідрокси-термінованими або триалкоксисиліл-функціоналізованими полімерами. В результаті реакції конденсації утворюються полімери, ковалентно зв'язані з неорганічною фазою. Наприклад, теліхельні поліізоксазоліни, з кінцевими триетоксисилільними групами, були коконденсовані з TEOS, в результаті чого утворився гібридний силікатно-поліізоксазоліновий матеріал, з якого органічний компонент згодом був видалений, залишивши пористу кремнеземну матрицю. У цьому сценарії полімер діяв як пороутворювач у силікагелі. Коли співвідношення органічного полімеру до неорганічного оксиду є високим, фізичні властивості, такі як еластичність, переважно визначаються полімером. Ці «полімерні мости» полісілсесквіоксани представляють одну з крайнощів, коли неорганічний компонент відносно малий порівняно з органічним, а спроби збільшити частку неорганічного матеріалу часто призводять до фазового розшарування під час кополімеризації [18, 33].

За наявності сполучних груп з меншою молекулярною масою співвідношення кремнезему до органічного матеріалу наближається до однакового. За цих обставин більшого контролю над морфологією можна досягти, використовуючи біс- або трис(триалкоксисилани) як молекулярні будівельні блоки для гібридних матеріалів [18, 33].

### **1.3.2. Золь-гель полімеризація**

Біс(триалкоксисилільні) мономери піддаються гідролізу і конденсації у відносно м'яких умовах. Ці мономери розчиняють в етанолі або тетрагідрофурані в концентрації 0,4 М, а процес полімеризації ініціюють додаванням водного розчину кислоти, основи або фтористого каталізатора з надлишком води ( $>3\text{H}_2\text{O}$ ). Під час

процесу алкоксидні групи на атомах кремнію піддаються гідролізу з утворенням силанолів, які потім конденсуються або один з одним, або з етоксисиланами, в результаті чого утворюються силоксанові зв'язки. У процесі гідролізу і конденсації високорозгалужені полісилоксани збільшуються в розмірах, внаслідок чого розчини стають більш в'язкими. Перед гелеутворенням розчин, що містить зростаючі полімери, може бути відлитий у вигляді тонких плівок або витягнутий у волокна. У більшості випадків гелі утворюються протягом декількох годин, якщо процес полімеризації не порушений. Після гелеутворення розчинник видаляється, залишаючи після себе тривимірну сітку, яка зовні схожа на вихідну полімерну структуру, сформовану в попередньому гелевому розчині [18, 34].

Золь-гель полімеризація та переробка біс(триалкоксисилільних) мономерів майже у всіх аспектах нагадує полімеризацію та переробку суто неорганічних прекурсорів, таких як ТЕОС. Однак помітна відмінність полягає в значно нижчих концентраціях, за яких утворюються гелі. Наприклад, 1,4-біс(триетоксисиліл)бензен утворює гелі за концентрації всього 0,04 М, тоді як ТЕОС потребує концентрації близько 1,9 М для гелеутворення. Зв'язані мономерні гелеутворюються миттєво при концентраціях, що використовуються для отримання силікагелів, тоді як ТЕОС не гелеутворюється при концентрації 0,4 М, а зв'язані мономерні гелеутворюються протягом декількох годин. Після гелеутворення весь об'єм полімерного розчину застигає у вигляді жорсткого гелю. Під час гелеутворення або при старінні гелю може відбуватися незначна його усадка. Гелі, приготовані з кислотними каталізаторами, зазвичай прозорі з блакитним відтінком через розсіювання світла від мікронних дефектів, тоді як гелі, приготовані з лужними каталізаторами, часто призводять до утворення непрозорих білих гелів. Ці місткові полісилоксанові гелі витримують протягом певного періоду перед сушінням, щоб сформувати ксерогелі або аерогелі [18, 35].

Ксерогелі - це гелі, які пройшли сушку на повітрі. Їх ключовою характеристикою є значна усадка під час етапу сушіння. Силікагелі, утворені золь-гель полімеризацією ТЕОС або ТМОС, зазнають усадки в межах 50-70%. На відміну від них, місткові полісілсексвіоксанові гелі зазнають більш значної усадки - 90-95%

під час сушіння. Така значна усадка у зшитих полісілсеквіоксанах, в першу чергу, зумовлена втратою 6 еквівалентів етанолу на кожен еквівалент мономеру, а також низькими концентраціями мономеру (0,2-0,4 М), що використовуються при їх приготуванні. Значне зменшення об'єму і напруження, що виникають під час випаровування розчинника, ускладнюють запобігання розтріскуванню монолітних ксерогелів полісілсеквіоксану. Однак моноліти можна отримати за допомогою повільного висушування гелів на повітрі за допомогою хімічних добавок, таких як диметилформамід, які діють як хімічні агенти контролю сушіння (DCCA), зменшуючи швидкість випаровування розчинника [18, 35, 36].

Ксерогелі зшитих полісілсеквіоксанів можна швидко отримати у вигляді порошків подрібненням і промивання вологого гелю водою перед сушінням у вакуумі при 100°C. Ксерогелі, отримані таким методом, мають таку саму пористість, як і ксерогелі, приготовані за допомогою більш тривалого процесу сушіння на повітрі. Наприклад, розглядаючи два однакових ксерогелі X-1, один з них, оброблений розчинником з остаточним висушуванням на повітрі, мав площу поверхні 691 м<sup>2</sup>/г, тоді як оброблений водою з остаточним висушуванням на повітрі варіант мав площу поверхні 553 м<sup>2</sup>/г [18, 37].

Аерогелі - це гелі, які пройшли процес сушіння, який призначений для мінімізації усадки, спричиненою втратою розчинника та стресом при сушінні. Як наслідок, аерогелі зберігають об'єм і структуру, близьку до об'єму і структури вихідного вологого гелю. Традиційно аерогелі отримували сушінням вологого гелю, також відомого як алкогель, при температурі і тиску, що перевищують надкритичну точку спирту в гелі. Іншим ефективним методом приготування аерогелів є надкритична екстракція вуглекислим газом. Цей процес передбачає заміну початкового розчинника в гелі надкритичним вуглекислим газом, а потім поступове вивільнення вуглекислого газу для отримання сухого аерогелю. Методи екстракції вуглекислим газом набувають все більшої популярності через проблеми безпеки, пов'язані з роботою під високим тиском з надкритичними спиртами [18, 37].

Перші представники ксерогелів арилен-місткових полісілсеквіоксанів представляли собою приклади синтезу цих місткових полісілсеквіоксанів. Основна

мета полягала в тому, щоб дослідити, чи може жорсткий молекулярний спейсер створити пористість в отриманому ксерогелі, і чи впливає довжина спейсера на розмір і розподіл пор у матеріалах, оброблених за допомогою золь-гель методів. Ариленові мономери були синтезовані металізацією дибромоариленових сполук з подальшим гартуванням тетраетоксисиланом або хлортриетоксисиланом. Різноманітні ариленові мономери були підготовлені та полімеризовані з утворенням гелів, які в подальшому були перероблені для отримання ксерогелів та аерогелів [18, 32, 38].

Ксерогелі на основі місткових полісилсесквіоксанів мають крихку, склоподібну природу, не набухають і не розчиняються у воді або органічних розчинниках. Метод їх синтезу і відсутність дальнього порядку, визначеного за допомогою рентгенівської дифракції, вказують на те, що ці матеріали є аморфними [18].

Подібно до фенілсесквіоксанів, полісилсесквіоксани з ариленовим містком демонструють відмінну термічну стабільність, й виявляють мінімальну втрату ваги, поки температура не наблизиться до 500°C. Подальше нагрівання до температур, що перевищують 1000°C, призводить до утворення багатого на вуглець залишку. Таке молекулярне поєднання неорганічного кремнезему та органічних містків позиціонує місткові полісілоксіоксани як потенційні прекурсори кераміки [18, 38].

Ксерогелі та аерогелі на основі місткового полісилсесквіоксану є пористими матеріалами. Низькотемпературна адсорбція десорбція азоту дозволяє оцінити площу поверхні, об'єм пор і середній розмір пор. Ці матеріали мають надзвичайно високу площу поверхні, що робить їх бажаними для застосування в якості адсорбентів, хроматографічних середовищ і носіїв каталізаторів. Пори поділяються на мікропори (менше 20 Å в діаметрі), мезопори (20-500 Å) і макропори (більше 500 Å). Кремнеземні ксерогелі мають площу поверхні від дуже низької до надзвичайно високої, залежно від золь-гель умов. Полісилсесквіоксани з ариленовим містком мають високу поверхню і великий внутрішній об'єм пор, що складаються переважно з мікропор розміром від 10 до 50 Å. Аерогелі з ариленовим містком зберігають мікропористість і набувають мезопористість [18, 38].

Дослідження аерогелів з ариленовими містками за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ) показало, що

матеріал складається з агрегатів частинок з мінімальними видимими міжчастинковими порожнечами. Цікаво, що розмір частинок залишається відносно постійним незалежно від рН реакції полімеризації, коливаючись від 50 до 200 нм для частинок, що складають сполучні аерогелі. І навпаки, ксерогелі з ариленовим містком мають набагато дрібнішу гелеподібну текстуру навіть при великому збільшенні. Спостереження за допомогою PEM і АСМ вказують на значно менший розмір частинок (5-30 нм) у цих ксерогелях, хоча точне визначення цього розміру є складним завданням через відсутність контрасту. Немає жодних ознак утворення щільних колоїдних частинок у цих ксерогелях ні в кислому, ні в лужному середовищі [18, 39].

Крім того, аналіз малокутового розсіювання ксерогелів і аерогелів на основі ариленового місткового полісилоксіоксану показав, що гелі, синтезовані в лужному і кислотному середовищах, мають однакову жорсткість поверхні. Це дослідження дозволяє припустити, що всі матеріали з ариленовим містком мають фракталоподібну поверхню. Пористість у містикових полісилсесквіоксанах, схоже, походить від сильно розгалужених макромолекулярних кластерів, що за структурою нагадують перекотиполе, а не від впорядкованих циліндричних пор [18, 39].

Використання гнучкої органічної сполучної групи замість жорсткого арилену відкрило новий шлях до контролю пористості в аморфних матеріалах. Коротші, жорсткіші алкіленові ланцюги ( $C_2$ - $C_4$ ) мали відносно високу площу поверхні ( $\sim 700$  м<sup>2</sup>/г), але з подовженням алкіленового ланцюга площа поверхні зменшувалась до повного зникнення пористості, що спостерігалось для 14-вуглецевих ланцюгів. Ці дані свідчать про те, що певний ступінь жорсткості органічного компонента молекулярного будівельного блоку необхідний для підтримання пористості в цих ксерогелях. Ці ксерогелі з алкіленовим містком на основі полісилсесквіоксану мають мезопористість ( $20 \text{ \AA} < \text{середній діаметр пор} < 500 \text{ \AA}$ ), а розподіл пор змінюється залежно від розміру алкіленової групи, що є містком. На руйнування пористості під час золь-гель процесу впливають різні фактори, включаючи структуру пор, відповідність гелю, розчинник, температуру, швидкість випаровування і геометрію гелю [18, 38, 39].

Присутність значного органічного компонента в гелевій системі, ймовірно, вносить додаткові фактори, що відрізняють сушіння цих гібридних матеріалів від силікагелів. Порівняння з силікагелем вказує на те, що відстань між поперечними зв'язками в гібридних матеріалах більша. Стійкість або схильність до руйнування гібридного гелю може бути порушена в різній мірі залежно від жорсткості органічного компонента. Крім того, гібридні гелі містять значний гідрофобний компонент матеріалу як частину системи, що потенційно може впливати на колапс пор. Крім того, асоціація органічних груп може створювати мікроструктурні домени в гелі [18, 40].

Очікується, що гелі, каталізовані основами, є більш конденсованими, ніж гелі, каталізовані кислотами, і є більш жорсткими і більш гідрофобними, що призводить до меншого колапсу пор і більш пористого ксерогелю. Однак, в межах однієї серії каталізаторів алкілени з довшим ланцюгом є більш гнучкими, що забезпечує більший колапс пор, про що свідчить повне руйнування пористості при 14 вуглецевому каталізаторі. Гнучкість зв'язуючої групи має вирішальне значення, оскільки відносно жорсткі ариленові полісілсесквіоксани завжди є пористими, незалежно від довжини спейсера, ступеня конденсації або процесу сушіння. Тим не менш, експерименти з надкритичної обробки алкілен-місткових гелів показують, що алкілен-місткові аерогелі є пористими навіть з тетрадекановими містками, приготованими в кислих умовах, що свідчить про важливість сушіння у визначенні кінцевої морфології ксерогелю [18, 40].

Поряд з ариленовими аналогами синтезовано варіанти алкінілен- та алкенілен-місткових полісілсесквіоксанів. Подібно до ариленових містків, 1,2-етиніленові та 1,3-бутадійніленові місткові групи складаються з жорстких вуглеводневих спейсерів, що призводить до утворення високопористих ксерогелів. Однак кремній-алкінільний зв'язок може піддаватися гідролізу в лужних умовах або під дією йонів флуору, що призводить до утворення пористої кремнеземної структури. Наприклад, гідроліз і конденсація 1,2-біс(триетоксисиліл)етану в основних умовах може призвести до втрати ацетилену, в результаті чого утворюється складна суміш кремнезему, поліетинілсесквіоксану та поліетинілен-місткого полісесквіоксану. Крім того,

обробка фтором ксерогелів полісилоксану з етиніленоксидним містком кількісно перетворює їх на силіцій (IV) оксид. Незважаючи на свою хімічну чутливість, 1,2-етиніленові та 1,3-бутадієніленові місткові групи надають можливість для вторинної модифікації полімерної архітектури полімеризацією потрібного зв'язку карбон-карбон. Наприклад, термічна полімеризація

1,3-бутадієнілінового містка призводить до утворення взаємопроникної мережі полімерів силсесквіоксану та бутадієну, що свідчить про сприятливе розташування фрагментів в аморфному ксерогелі [18, 41].

Ненасичені зв'язки в алкініленових та алкеніленових місткових групах також слугують зручними системами для  $\pi$ -комплексоутворення металів. Додавання комплексів паладію до золь-гель полімеризації 1,4-біс(триетоксисиліл)бут-2-ену призводить до утворення місткових полісилсесквіоксанів з високодисперсним паладієм. Утворення  $\pi$ -зв'язків між металом і подвійним зв'язком карбон-карбон посилює ріст полімеру і прискорює швидкість гелеутворення. Така координація пропонує додатковий метод контролю морфології ксерогелю [18].

У деяких випадках пористу структуру висушених ксерогелів використовують для вирощування нанорозмірних частинок. Хімічна сумісність золь-гель методу дозволяє включати комплекси перехідних металів, які слугують попередниками кластерів металів. Крім того, оптичні властивості органічного фрагмента роблять його придатним для виготовлення нелінійно-оптичних матеріалів та інших оптичних застосувань [18].

Пористі місткові полісилсесквіоксани слугують матрицею для вирощування напівпровідникових частинок і кластерів перехідних металів. Обробляючи висушені ксерогелі відповідними розчинами, нанорозмірні частинки можна рівномірно осаджувати в склоподібній матриці. Середній розмір пор висушеного ксерогелю впливає на розмір вироблених напівпровідникових частинок, що вказує на вплив пористої матриці на ріст частинок. М'які умови золь-гель полімеризації дозволяють включати різні органічні функції в гібридні органічні та неорганічні каркаси. Процедури внутрішнього легування дозволяють отримати пористі висушені ксерогелі, що містять нанорозмірні кластери перехідних металів [18, 42].

Місткові полісілсесквіоксани полегшують введення барвників у прозоре скло, що робить їх придатними для хвилеводів, нелінійної оптики та лазерних застосувань. Інтеграція барвників в органічну місткову групу дозволяє уникнути таких проблем, як фазовий поділ, агрегація або вилуговування. Різноманітні місткові полісілсесквіоксани з ариленовими групами мають багатообіцяючі оптичні характеристики, що дозволяють виготовляти прозорі ксерогелі, які флуоресціюють під дією ультрафіолетового світла. Матеріали нелінійної оптики також були отримані з використанням молекул барвників, що піддаються золь-гель обробці, в результаті чого були отримані оптично прозорі ксерогелеві плівки з відмінними оптичними властивостями і нелінійностями, порівнянними з ніобатом літію [18, 43].

Також місткові полісілсесквіоксани продемонстрували значний потенціал у таких застосуваннях як сорбція та каталіз. Ці матеріали мають високоорганізовану просторову структуру, що призводить до високої питомої поверхні та великого об'єму сорбційних пор. Крім того, гібридні матеріали мають відносно високий вміст функціональних груп і демонструють значну стабільність. Наприклад, місткові полісілсесквіоксани можна використовувати для видалення фосфатів, нітратів, арсенатів і хроматів з водних розчинів. Нещодавно були розроблені неорганічні іонообмінники для створення таких матеріалів. Включення амонієвих груп на поверхні дозволяє синтезувати аніонні матеріали з впорядкованими порами. Варто також зазначити, що наявність декількох протонованих амінних груп у вихідних трифункціональних силанах підвищує обмінну ємність кінцевих матеріалів, а алкіламонієві групи відомі своєю високою регенераційною здатністю [18, 44].

Отже, в першому розділі розглянуто небезпеку, що становлять Cr(IV) вмісні аніони для водойм. Також було розглянуто існуючі технології очищення води від надлишкових концентрацій йонів хрому, а також описано особливості будови, синтезу кремнеземних адсорбентів для вилучення важких металів, в тому числі йонів хрому.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Реактиви

Синтез та дослідження властивостей поліорганосилоксанових кремнеземних матеріалів з нітрогеновмісними функціональними групами було проведено у відділі №7 Хемосорбції та гібридних матеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

Для синтезу були використані такі реактиви:

БТЕСБ – 1,4-біс(триетоксисиліл)бензен (CAS Number: 2615-18-1),  $C_6H_4(Si(OC_2H_5)_3)_2$  (96%, Aldrich); Молекулярна маса 402.63 г/моль; густина 1.015 г/см<sup>3</sup>.

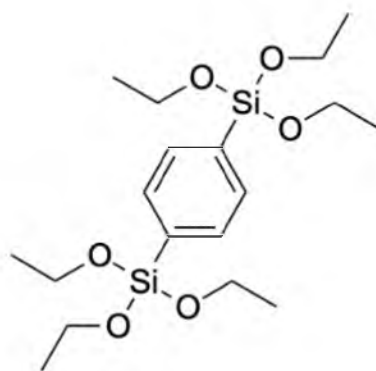


Рис. 2.1. 1,4-біс(триетоксисиліл)бензен

БТЕСЕ – 1,2-біс(триетоксисиліл)етан (CAS Number 16068-37-4),  $C_{14}H_{34}O_6Si_2$  (95%, Aldrich); Молекулярна маса 354.59 г/моль; густина 0.958 г/см<sup>3</sup>.

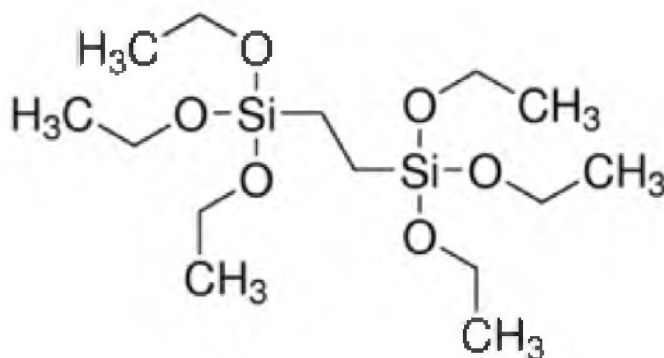
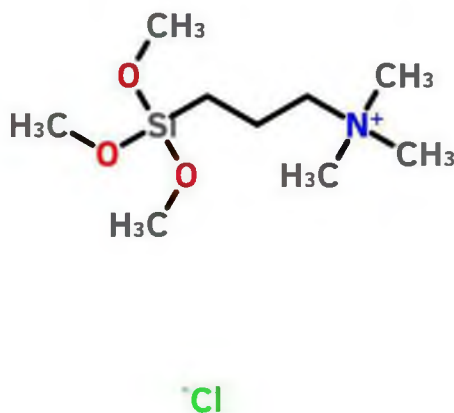


Рис. 2.2. 1,2-біс(триетоксисиліл)етан

ТМПАХ - Триметил[3-(триметоксисиліл)пропіл]амонію хлорид, (приблизно 50 відсотків у метанолі) (CAS Number 35141-36-7),  $C_9H_{24}ClNO_3Si$ ; Молекулярна маса 257.83 г/моль.



**Рис. 2.3.** Триметил[3-(триметоксисиліл)пропіл]амонію хлорид

EtOH – етанол 95% (CAS Number: 64-17-5),  $C_2H_5OH$

$NH_4OH$  – амоній гідроксиду розчин 25%  $NH_3$  в  $H_2O$  (CAS Number: 1336-21-6)

$NH_4F$  – 1% розчин

## 2.2. Методика синтезу нітрогеновмісних наночастинок кремнезему

Зразок SN1.

Співвідношення ТЕОС/ТМПАХ = 4/1,

EtOH 25 мл,  $NH_4OH$  1,5 мл

ТЕОС	MW=208.33 г/моль	$\rho=0.934$ г/мл	$v=0.011208$ моль	V=2.5 мл
ТМПАХ (50%)	MW=257,83 г/моль	$\rho=0,930$ г/мл	$v=0,002802$ моль	V=0,78 мл
mзр=1,2249 г				

До 25 мл етанолу додавали 2,5 мл ТЕОС та 0,78 мл ТМПАХ, перемішували протягом 30 хв. Далі додавали 1,5 мл NH<sub>4</sub>ОН. Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 22 годин. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Ще через годину промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом, центрифуга (7 хв, 6 тис. обертів).

Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/80°C.

Зразок SN2.

Співвідношення ТЕОС/ТМПАХ = 8/1,

EtOH 25 мл, NH<sub>4</sub>ОН 1,5 мл

ТЕОС	MW=208,33г/моль	$\rho=0,934$ г/мл	$v=0,011208$ моль	V= 2,5 мл
ТМПАХ (50%)	MW = 257,83 г/моль	$\rho=0,930$ г/мл	$v=0,001289$ моль	V= 0,36 мл
mзр=0,9269 г				

До 25 мл етанолу додавали 2,5 мл ТЕОС та 0,36 мл ТМПАХ, перемішували протягом 30 хв, через 5 хв додавали NH<sub>4</sub>ОН 2,5 мл. Далі додавали 1,5 мл NH<sub>4</sub>ОН. Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 14 годин. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Ще через годину промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом, центрифуга (7 хв, 6 тис. обертів).

Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/80°C.

Зразок EN1.

Співвідношення БТЕСЕ/ТМПАХ = 2/1,

EtOH 25 мл, NH<sub>4</sub>F 1% = 0,2 мл, NH<sub>4</sub>ОН 2 мл

БТЕСЕ	MW = 354,59 г/моль	$\rho = 0,958$ г/мл	$v = 0,0025$ моль	V = 0,9 мл
ТМПАХ (50%)	MW = 257,83 г/моль	$\rho = 0,930$ г/мл	$v = 0,00125$ моль	V = 0,69 мл
mзр=0,5583 г				

До 25 мл етанолу додавали 0,9 мл БТЕСЕ та 0,2 мл NH<sub>4</sub>F, перемішували протягом 30 хв. Далі додавали 0,69 мл ТМПАХ та 2 мл NH<sub>4</sub>OH. Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 3 години. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Ще через годину промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом, центрифуга (10 хв, 6 тис. обертів).

Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/80°C.

Зразок EN2.

Співвідношення БТЕСЕ/ТМПАХ = 4/1,

EtOH 25 мл, NH<sub>4</sub>F 1% = 0,2 мл, NH<sub>4</sub>OH 2 мл

БТЕСЕ	MW = 354,59 г/моль	$\rho = 0,958$ г/мл	$v = 0,0025$ моль	V = 0,9 мл
ТМПАХ (50%)	MW = 257,83 г/моль	$\rho = 0,930$ г/мл	$v = 0,000625$ моль	V = 0,35 мл
mзр=0,3345г				

До 25 мл етанолу додавали 0,9 мл БТЕСБ та 0,2 мл NH<sub>4</sub>F, перемішували протягом 2-3 хв. Далі додавали 0,3465 мл ТМПАХ та 2 мл NH<sub>4</sub>OH. Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 3 години. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Утворений гель промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом,

центрифуга (10 хв, 6 тис. обертів). Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/110°C.

Зразок BN1.

Співвідношення БТЕСБ/ТМПАХ = 2/1,

EtOH 25мл, NH<sub>4</sub>F 1% = 0,2 мл, NH<sub>4</sub>OH 2 мл

БТЕСБ	MW = 402,63 г/моль	$\rho = 1.015$ г/мл	$v = 0,0025$ моль	V = 0,9917 мл
ТМПАХ (50%)	MW = 257,83 г/моль	$\rho = 0,930$ г/мл	$v = 0,00125$ моль	V = 0,69 мл
mзр=0,6667г				

До 25 мл етанолу додавали 0,99 мл БТЕСБ та 0,2 мл NH<sub>4</sub>F, перемішували протягом 30 хв. Далі додавали 0,69 мл ТМПАХ та NH<sub>4</sub>OH 2 мл. Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 3 години. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Утворений гель промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом, центрифуга (10 хв, 6 тис. обертів). Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/110°C.

Зразок BN2.

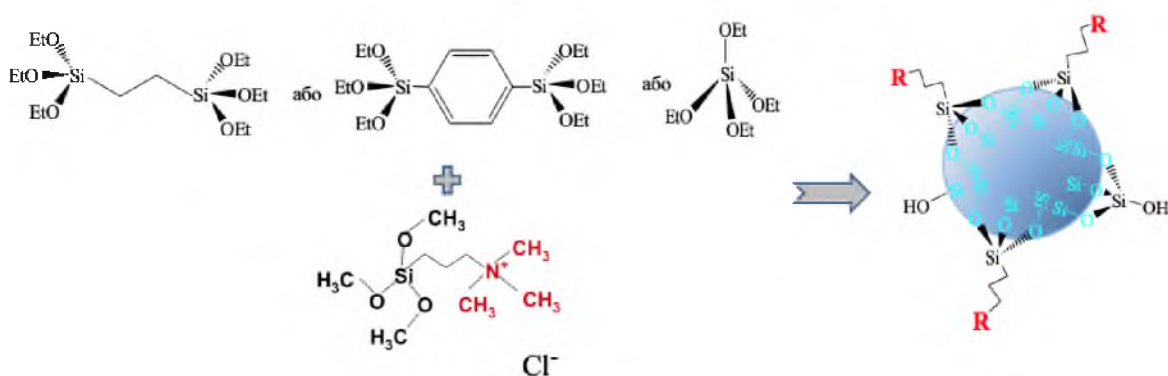
Співвідношення БТЕСБ/ТМПАХ = 4/1,

EtOH 25мл, NH<sub>4</sub>F 1% = 0,2 мл, NH<sub>4</sub>OH 2 мл

БТЕСБ	MW= 402,63 г/моль	$\rho = 1,015$ г/мл	$v = 0,0025$ моль	V = 0,9917 мл
ТМПАХ (50%)	MW= 257,83 г/моль	$\rho = 0,930$ г/мл	$v = 0,000625$ моль	V = 0,3465 мл
mзр=0,558г				

До 25 мл етанолу додавали 0,99 мл БТЕСБ та 0,2 мл  $\text{NH}_4\text{F}$ , перемішували протягом 2-3 хв. Далі додали 0,3465 мл ТМПАХ та 2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Розчин прозорий. Перемішували при кімнатній температурі протягом 3 години. Утворився розчин з сильною опалесценцією. Надалі опалесценція наростала. Утворений гель промивали етанолом, операцію повторювали тричі, щоразу промиваючи осад етанолом, центрифуга (10 хв, 6 тис. обертів). Зразок сушили у сушильній шафі при температурі 2/50, 4/110°C.

На рис. 2.4. представлена схема одержання четвертинних амоній-функціоналізованих кремнеземних гібридів.



**Рис. 2.4.** Схема одержання поліорганосилоксанів функціоналізованих нітрогеновмісними групами

## 2.3. Фізико-хімічні методи дослідження матеріалів

### 2.3.1. Метод інфрачервоної спектроскопії

ІЧ-спектроскопія є важливим фізичним методом, який широко використовується як для структурного аналізу, так і для дослідження груп у різних класах речовин, а також для вивчення міжмолекулярних взаємодій. Цей метод допомагає визначати склад композитів, ідентифікувати введені під час синтезу функціональні групи.

Коли інфрачервоне випромінювання проходить через речовину, воно збуджує коливальні рухи всередині молекул або їх фрагментів, що призводить до зменшення інтенсивності випромінювання. Таке поглинання відбувається тільки на довжинах хвиль, що відповідають енергіям збудження коливань в досліджуваних молекулах. Отже, піки поглинання в інфрачервоному спектрі вказують на специфічні функціональні групи і фрагменти в молекулах зразка, що полегшує структурне визначення синтезованої речовини.

В діапазоні 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  були отримані ІЧ-спектри відбиття за допомогою ІЧ-спектрометра Thermo Nicolet Nexus FTIR, оснащеного приставкою для дифузного відбиття «SMART Collector». Для отримання цих спектрів зразки розтирали з попередньо відпаленим KBr у співвідношенні 1:20. Кожен спектр було згенеровано з 50 сканів з роздільною здатністю 8  $\text{cm}^{-1}$ . Для обробки спектрів використовували програмне забезпечення OMNIC.

### **2.3.2. Адсорбційно-об'ємний метод**

Структурні та адсорбційні характеристики досліджували об'ємним методом в динамічних умовах на сорбометрах «Kelvin-1042» компанії Costech International та «ASAP - 2405N» компанії Micromeritics, які працюють при температурі кипіння рідкого азоту.

Приблизно 100 мг наважки кожного зразка поміщали в U-подібні трубки, закриті ватою з обох кінців, і вставлені у відповідні прилади. Перед вимірюванням зразки проходили попередню газифікацію при 100°C протягом 3 годин. Об'єм адсорбованого газу визначали при досягненні квазірівноваги в газовому потоці, який контролювали за допомогою катарактометра. Ці прилади працюють в автоматичному режимі, що полегшує дослідження адсорбентів з низькою питомою поверхнею, і включають зручне програмне забезпечення для проведення досліджень і розрахунків на основі різних моделей адсорбційних процесів.

### **2.3.3. Електронна мікроскопія**

Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) використовує сфокусований пучок високоенергетичних електронів для індукування різних сигналів на поверхні твердих зразків. Ці сигнали, що виникають внаслідок взаємодії електронів зі зразком, дають уявлення про зовнішню текстуру зразка, хімічний склад, кристалічну структуру та орієнтацію матеріалу. Зазвичай дані збирають з певної ділянки поверхні зразка, створюючи двовимірне зображення, що ілюструє просторові зміни цих властивостей. Використовуючи традиційні методи СЕМ, можна сканувати ділянки шириною від приблизно 1 см до 5 мікрон (зі збільшенням, як правило, від 20х до приблизно 30 000х і просторовою роздільною здатністю від 50 до 100 нм). РЕМ також дозволяє аналізувати конкретні точки в зразку, що особливо важливо для якісної або напівкількісної оцінки хімічного складу (за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії), а також кристалічної структури і орієнтації (за допомогою дифракції зворотного розсіювання електронів).

Скануюча електронна мікроскопія широко використовується для дослідження текстури сорбентів та визначення розміру частинок. Морфологію наночастинок досліджували за допомогою аналітичного растрового електронного мікроскопа (РЕМ) моделі JEOL JSM-6060 LA, що працює в режимі вторинних електронів при напрузі прискорення 30 кВ. Зразки закріплювали на предметних скельцях з попередньо нанесеним клейовим покриттям. Для запобігання накопиченню поверхневого заряду та підвищення контрастності зображення зразки покривали шаром золота методом катодного розпилення (з використанням установки JEOL Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100).

### **2.3.4. Метод елементного аналізу**

Елементний аналіз синтезованих зразків з або без монофункціональним та біфункціональним поверхневим шаром, був проведений в аналітичній лабораторії

Інституту геотехніки в Кошице, Словаччина. Для аналізу використовувався прилад Vario MACRO cube компанії Elementar Analysensysteme GmbH, Німеччина.

Вміст функціональних груп, що містять нітроген (виражений у ммоль/г сорбенту), у синтезованих речовинах визначали, виходячи з масової частки вуглецю та азоту, за такою формулою:

$$C_{fg} = ((\%el) / (100 - \%el)) * n / A_{el} * 1000, \text{ ммоль/г,}$$

де % el – вміст N, %;

A el – атомна маса N;

n – число атомів N у функціональній групі.

Точність такого визначення вмісту функціональної групи становила  $\pm 0,02$  ммоль/г.

### **2.3.5. Термічний аналіз**

Для дослідження термостійкості зразків до регенерації потенціалу використовували термогравіметричний метод. Термогравіметричний аналіз синтезованих зразків проводили за допомогою дериватографа Паулі-Пауліка-Ердея (Q-1500D) в діапазоні температур 20-1000 °C зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Чутливість термометрів становила  $\pm 0,1$  мг. Перед аналізом зразок ретельно розтирали в агатовій ступці. Повний термічний аналіз проводили у відкритих тиглях на повітрі, щоб забезпечити повне згоряння функціональних груп. Результати були зображені за допомогою інтегральної та диференціальної термоаналітичних кривих.

### 2.6.6. Електрокінетичний аналіз

Дзета-потенціал частинок визначали за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS. Зразки вагою 0,01 г заливали 5 мл розчину  $\text{NaNO}_3$  (0,001M). Зразки перемішували протягом 30 хвилин, і бажаний рівень рН регулювали за допомогою розведених розчинів  $\text{NaOH}$  і  $\text{HNO}_3$ . Результати були отримані як середнє значення трьох послідовних вимірювань. Значення рН, що відповідає нульовому дзета-потенціалу, було визначено як ізoeлектрична точка (pI).

### 2.7.7. Спектрофотометричний метод

Як відомо, фотометричні методи характеризуються високою чутливістю, придатні для широкого діапазону концентрацій, є досить простими у виконанні і найбільш доступними.

Спектрофотометричний метод базується на вимірюванні поглинання світла при певній довжині хвилі (монохроматичного випромінювання), яка відповідає максимуму поглинання для досліджуваної речовини.

Спектри поглинання у видимій та УФ-областях виникають в результаті електронних переходів в атомах і молекулах. При переходах між двома рівнями енергії виникають окремі спектральні лінії або характерні смуги поглинання. Природа смуг поглинання в УФ- та видимій частинах спектру однакова і пов'язана, головним чином, з числом й розташуванням електронів у молекулах, що поглинають (електронні переходи зовнішніх валентних електронів). УФ-сегмент спектру відповідає інтервалу довжин хвиль від 100 до 400 нм і ділиться на вакуумну (100-200 нм), середню (200-300 нм) і близьку (300-400 нм) ділянки. Видима частина спектру займає інтервал від 400 до 750 нм.

В спектрофотометричних методах аналізу використовують хімічні реакції, при яких речовина переходить в забарвлену сполуку. Вимірюючи світлопоглинання такого забарвленого розчину, визначають вміст досліджуваної речовини. Існує

залежність між інтенсивністю забарвлення і вмістом речовини в розчині. Ця залежність виражається законом Ламберта-Бера:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon C b \quad ,$$

де  $I$ - інтенсивність потоку світла, яке пройшло через розчин,  $I_0$ - інтенсивність падаючого на розчин потоку світла,  $\varepsilon$  – коефіцієнт поглинання світла – постійна величина, яка характерна для кожної забарвленої речовини і залежить тільки від її природи,  $C$  – концентрація забарвленої речовини в розчині,  $b$  – товщина шару світлопоглинаючого розчину,  $D$  – оптична густина розчину.

Вимірювання проводили на спектрофотометрі СФ-46 у кюветах з товщиною шару 1 см. Калібрувальна крива, побудована за експериментально одержаними даними із лінеаризацією методом найменших квадратів.

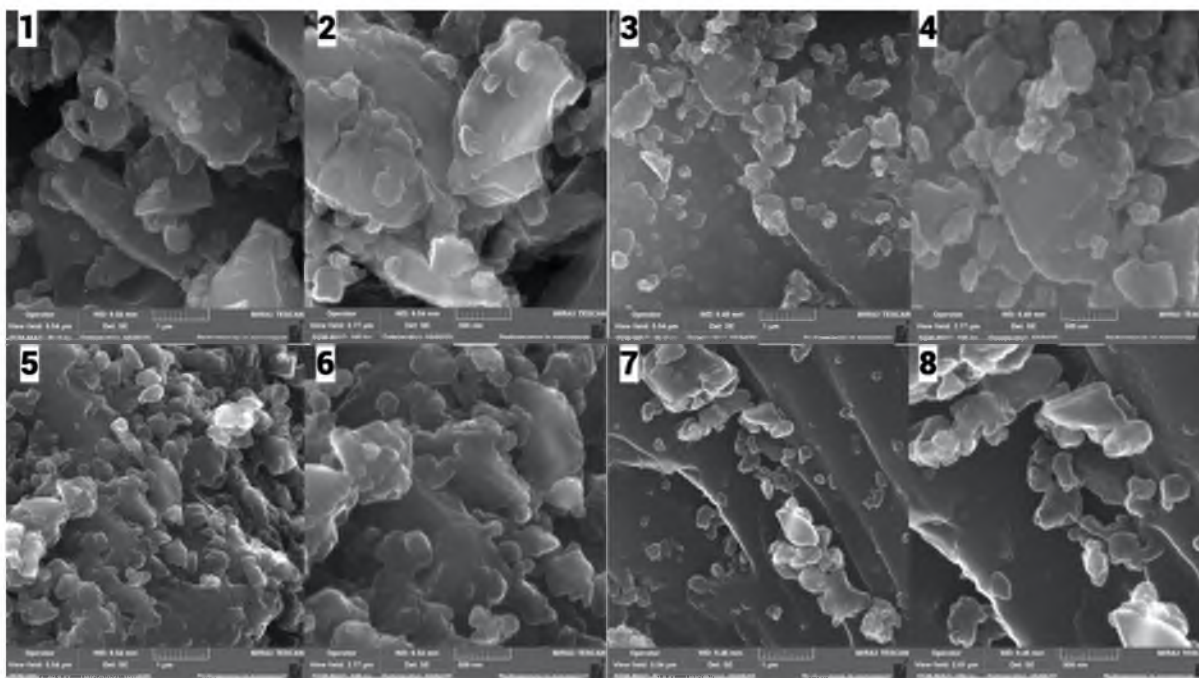
Отже, розглянуто методики синтезу гелів на основі полісилоксанів, полісилсесквіоксанів, а також досліджено структуру, морфологію та адсорбційні властивості синтезованих кремнійорганічних матеріалів.

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 3.1. Вивчення морфології нітрогеновмісних полісилоксанових сферичних частинок

За допомогою методу скануючої електронної мікроскопії було отримано зображення функціоналізованих матеріалів, на основі яких було зроблено висновки щодо їх морфології.

Зображення вказують на те, що отримані зразки є грубодисперсними. У всіх зразках спостерігається наявність агломератів, причому окремі частинки мають сферичну форму, хоча більшість частинок неправильної форми (рис. 3.1).



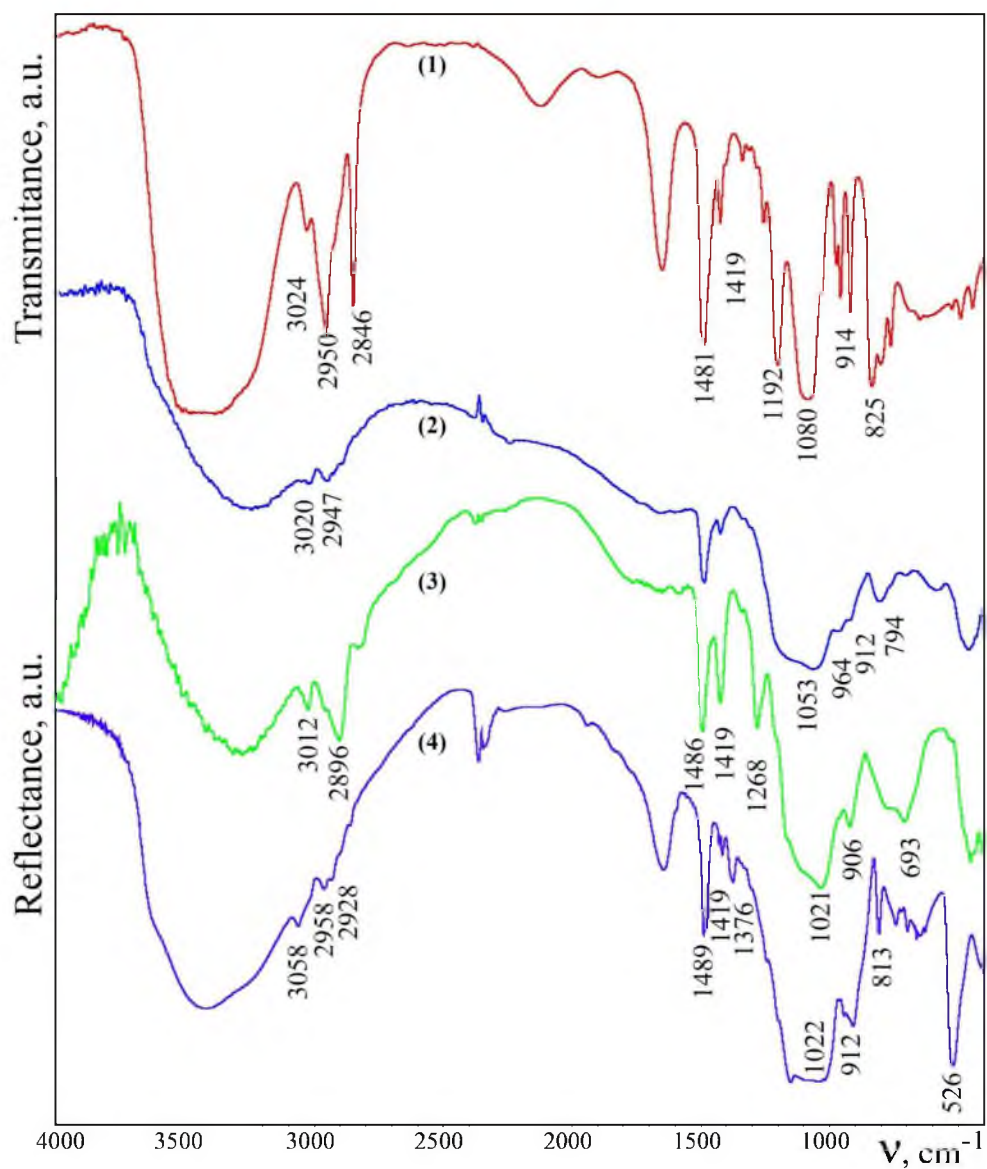
**Рис. 3.1.** SEM зображення для зразків EN1 (1-2), EN2 (3-4), BN1 (5-6), BN2 (7-8).

На розміри та форму синтезованих сполук значним чином могли вплинути зміни параметрів синтезу.

### 3.2. Встановлення складу, будови та структури азотовмісних полісилоксанових сферичних частинок

Для підтвердження наявності просторового каркасу силоксанових зв'язків та функціональних груп ( $R-N(CH_3)_3$ ) у синтезованих зразках було використано метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. В ІЧ-спектрах усіх одержаних поліорганосилоксанових зразків (рис. 3.2.) спостерігається помітна широка смуга поглинання в діапазоні  $1020-1150\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про утворення просторового каркасу силоксанових зв'язків  $Si-O-Si$ . В спектрах полісілсесквіоксанових зразків EN1 та EN2 присутні смуги поглинання в області  $2910-2985\text{ см}^{-1}$ , характерні для валентних симетричним та асиметричним коливань  $C-H$  зв'язків. А також дві гострі смуги поглинання при  $\sim 1268\text{ см}^{-1}$  та  $\sim 1445\text{ см}^{-1}$ , які можна віднести до  $\omega(CH_2)$  та  $\delta(CH_2)$  зв'язків, що свідчать про присутність відповідних фрагментів від угруповань  $Si-CH_2-CH_2-Si$  містка та  $Si-CH_2-CH_2-CH_2-R$  функціональної групи. Зразки BN1 та BN2 містять в складі кремнеземного каркасу органічні містки  $Si-C_6H_4-Si$ . Підтвердженням їх присутності слугують смуги поглинання  $\nu(CH)$  ароматичного фрагменту в області  $3000-3060\text{ см}^{-1}$ . Про наявність четвертинних аміних функціональних груп  $R-N(CH_3)_3$  в ІЧ спектрах всіх синтезованих зразків свідчать наступні смуги поглинання: в діапазоні  $980-900\text{ см}^{-1}$  та смуги  $CH_3$ , що спостерігаються при  $3020$ ,  $1485$  та  $1415\text{ см}^{-1}$ . Всі зразки містять воду, на що вказує широка смуга поглинання вище приблизно  $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ , характерна для валентних коливань  $(OH)$  адсорбованої води.

Таким чином, на основі даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок, що одержані зразки містять функціональні групи, введені під час синтезу відповідними трифункціональними силанами.

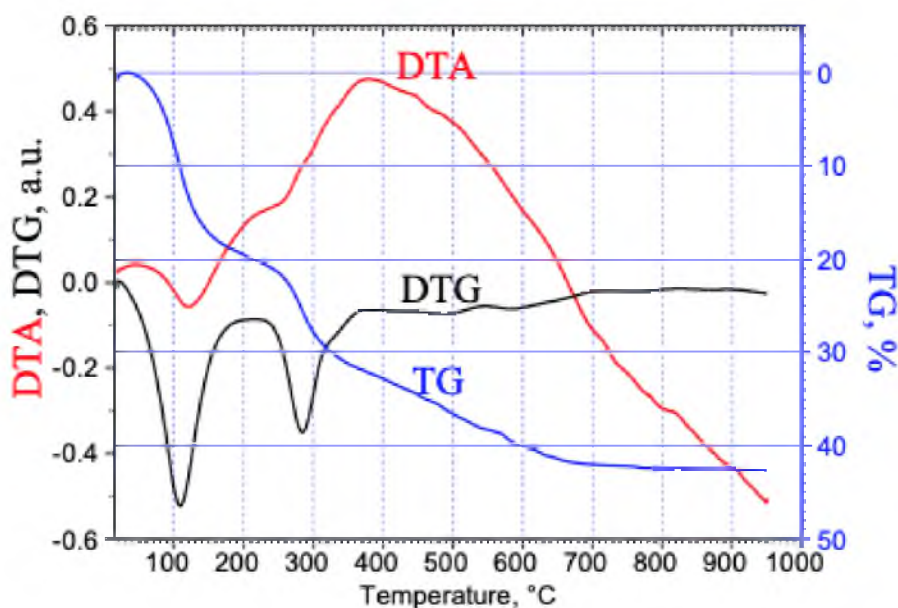


**Рис. 3.2.** ІЧ-спектри вихідного силану (1), SN2 (2), EN1 (3), BN1 (4)

За допомогою елементного аналізу отриманих кремнійорганічних сполук було розраховано вміст амонієвих груп у кожному зразку, дані наведені у таблиці 3.1.

Таблиця. 3.1. Розрахунок вмісту амонієвих груп для синтезованих зразків

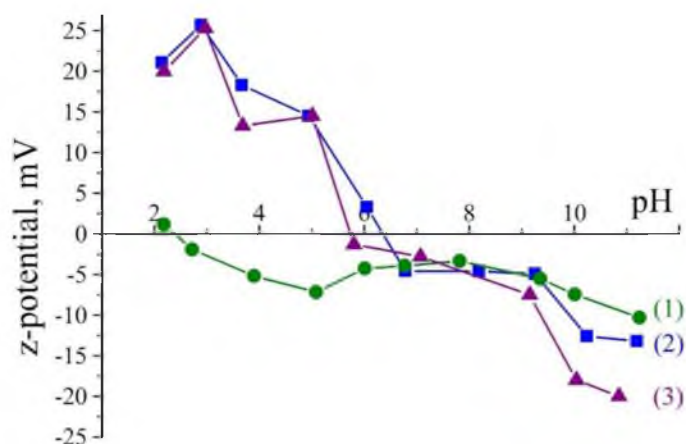
Спрощена назва	Структуруючий силан	N, % wt	Розрахунки	C <sub>f.g.</sub> , mmol/g
SN1 (4:1)	TEOS	3.53	$\frac{3.53\%}{(100\% - 3.53\%) \cdot 14} \cdot 1000$	2.61
SN2 (8:1)	TEOS	2.44	$\frac{2.44\%}{(100\% - 2.44\%) \cdot 14} \cdot 1000$	1.78
EN1 (2:1)	BTESE	3.08	$\frac{3.08\%}{(100\% - 3.08\%) \cdot 14} \cdot 1000$	2.22
EN2 (4:1)	BTESE	1.97	$\frac{1.97\%}{(100\% - 1.97\%) \cdot 14} \cdot 1000$	1.41
BN1 (2:1)	BTESB	2.42	$\frac{2.42\%}{(100\% - 2.42\%) \cdot 14} \cdot 1000$	1.77
BN2 (4:1)	BTESB	1.63	$\frac{1.63\%}{(100\% - 1.63\%) \cdot 14} \cdot 1000$	1.18



**Рис. 3.3.** Термоаналітичні криві для зразка EN1

Дані термічного аналізу показали, що для зразка EN1 (рис. 3.3) при нагріванні до 100 С спостерігається втрата маси (19%), що може бути пов'язано з видаленням залишків адсорбованої води. Другий пік на термоаналітичній кривій припадає на 14% втрати маси і пов'язаний зі згорянням органічних залишків, тоді як загальна втрата маси становить 42%.

Зміни заряду поверхні впливають на значення дзета-потенціалу. Саме тому визначення  $\zeta$ -потенціалу є надважливим для дослідження властивостей поверхні частинок (рис. 3.4).



**Рис. 3.4.** Дзета-потенціал для одержаних зразків при різних значеннях pH: EN1 (1), SN2 (2) та BN1 (3)

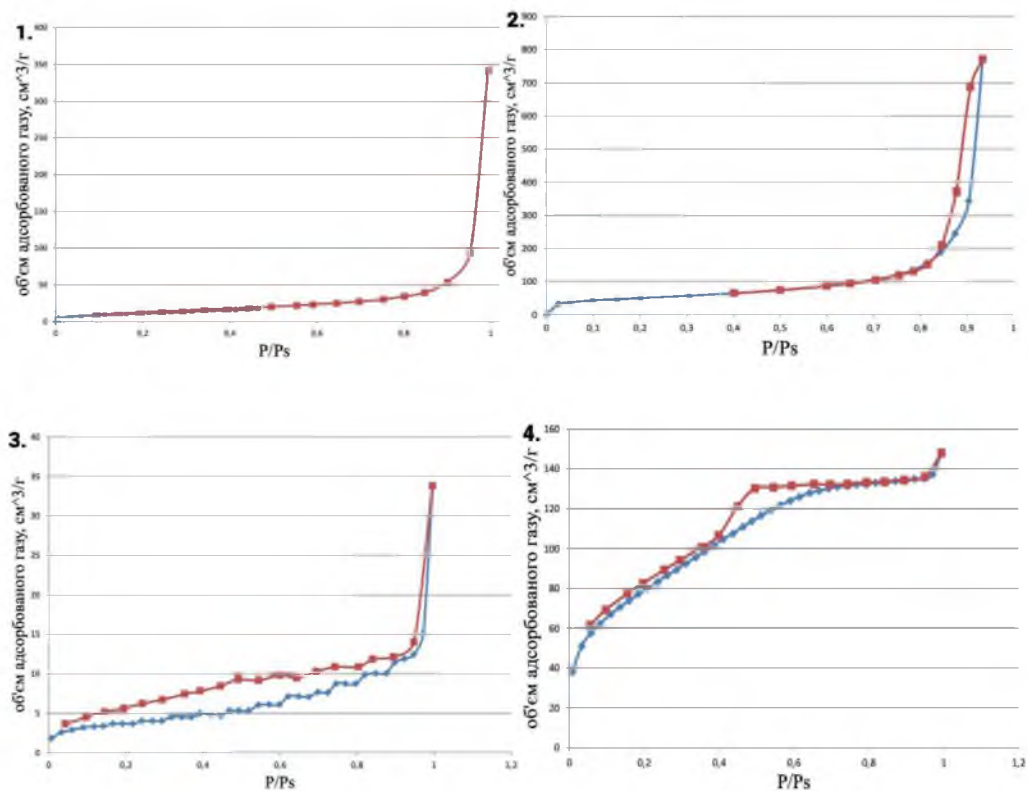
Значення pH водних суспензій зразків становлять 6,2 для SN2, 7,1 для BN1 і 6,8 для EN1. Ізоелектричні точки для досліджуваних зразків знаходяться при наступних значеннях: зразок EN1 при pH ~2.4, SN2 при ~6.3, і BN1 при pH ~5.8.

### **3.3. Дослідження факторів, що впливають на структурно-адсорбційні характеристики нітрогеновмісних полісилоксанових сферичних частинок**

Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції нітрогену були виміряні для отриманих матеріалів (рис. 3.5). Ці ізотерми надають інформацію про питому поверхню, діаметр пор та сорбційний об'єм зразків.

При одержанні полісилоксанових зразків SN1 та SN2 використовували тетраетоксисилан, як структуруючий компонент. Ізотерми цих зразків відносяться до II типу, для SN2 в області високих відносних тисків присутня невелика петля гістерезису. Зазвичай, такий тип ізотерм притаманний для непористих або макропористих матеріалів. Для SN1 значення питомої поверхні, розраховане з початкової області ізотерми ( $P/P_0=0,05 - 0,35$ ) методом BET становить  $43 \text{ м}^2/\text{г}$ , а об'єм пор  $0,53 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Згідно з розрахунками одержаними за методом SCV/SCR [6] близько 90% пор належить до макропор, що утворені щілиноподібними проміжками між агломератами первинних частинок (таб.3.2, рис. 3.5 ). Під час синтезу SN2 було додано більшу кількість структуроутворюючого силану, що безпосередньо вплинуло на порувану структуру одержаного зразка. Питома поверхня та об'єм пор мають вищі значення ніж для SN1 і становлять  $183 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $1,19 \text{ см}^3/\text{г}$ . Майже 90% об'єму пор складають мезопори щілинної або циліндричної форми.



**Рис. 3.5.** Низькотемпературні ізотерми адсорбції-десорбції нітрогену для зразків SN1 (1), SN2 (2), BN1 (3), BN2 (4)

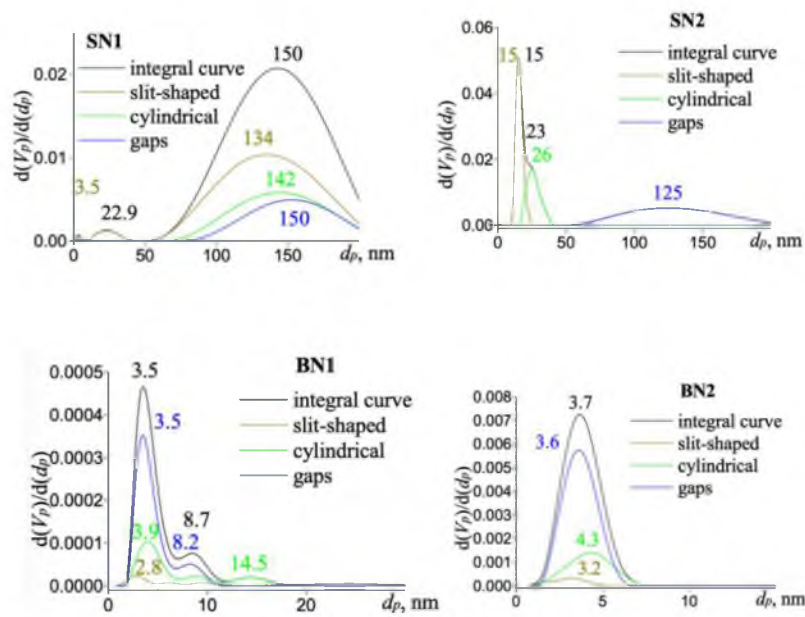
При одержанні полісілсесквіоксанових зразків EN1 та EN2 використовували бістриетоксисилілетан, як структуруючий компонент, а для зразків BN1 та BN2 - бістриетоксисилілбензен. Ізотерма зразка BN1 належить до II типу з петлею гістерезису H3, що притаманна макропористим матеріалам. Зразок має невелику питому поверхню,  $13 \text{ м}^2/\text{г}$  та об'єм пор  $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ . В табл. 3.2 та на рис. 3.6 представлено результати розрахунків виконаних методом SCV/SCR, які вказують, що більше 60% об'єму це макропори. Полісілсесквіоксановий кремнезем BN2 має в складі більший вміст структуруючого силана, що сприяє утворенню розвиненої поруватої структури,  $287 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$  (табл.3.2). Ізотерма зразка відноситься до IV(a) типу з незначною петлею гістерезису при середніх значеннях відносних тисків. Характер ізотерми свідчить, що зразок мезопоруватий, а згідно розрахунків виконаних методом SCV/SCR більше 77% це мезопори. Розподіл об'єму пор за їх формою показує, що більшість це циліндричні пори та пори утворені проміжками між сферичними частинками. Для зразків EN1 та EN2 спостерігається аналогічна

тенденція щодо покращення поруватої структури при збільшенні частки структуруючого компонента, як і для полісилсесквіоксанових зразків BN1 та BN2. Зразок EN1 непористий, а для EN2 значення питомої поверхні дорівнює 381 м<sup>2</sup>/г. Для зразків EN2, BN1 та BN2 методом ВДН пораховано діаметр пор: для полісилоксанового зразка він найбільший, 15,4 нм, а для полісилсесквіоксанових менший, 3,8 та 3,4 нм, відповідно.

Отже, для всіх зразків збільшення частки структуруючого компонента сприяє формуванню розвиненої поруватої структури та збільшенню об'єму мезопор.

Таблиця 3.2. Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих зразків

Sample	S <sub>BET</sub> . m <sup>2</sup> /g	S <sub>pores</sub> . %			V <sub>Σ</sub> . cm <sup>3</sup> /g	V <sub>pores</sub> . %			V <sub>pores</sub> . cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>			d <sub>ВДН</sub> nm
		nano	meso	macro		nano	meso	macro	slits	cylinder	gaps	
SN1	43	6,3	62,5	31,2	0,53	0,4	11,4	88,2	0,31	0,13	0,09	-
SN2	178	7,1	91,0	2,0	1,19	0,7	88,0	11,3	0,72	0,35	0,12	15,4
BN1	13	15,4	80,1	4,5	0,05	3,4	35,9	60,7	0,02	0,02	0,01	3,8
BN2	287	19,8	80,0	0,2	0,23	11,2	77,4	11,3	0,06	0,12	0,17	3,4

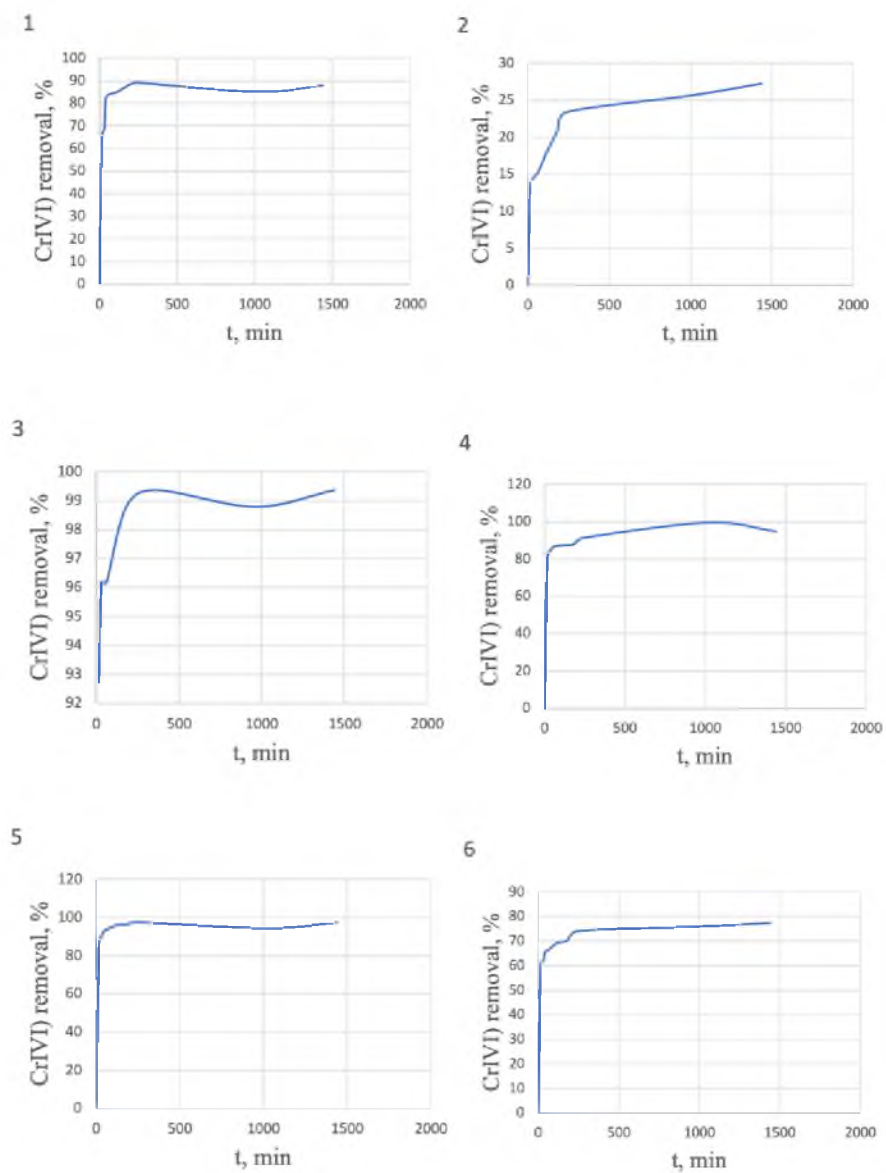


**Рис. 3.6.** Розподіл пор за розміром та формою для одержаних зразків: SN1 (1), SN2 (2), BN1 (3) та BN2 (4)

### 3.4. Дослідження адсорбційних властивостей нітрогеновмісних поліорганосилоксанових сферичних частинок щодо іонів Cr(VI)

Адсорбція є одним з найбільш ефективних, простих, зручних і економічних методів вилучення іонів з водних розчинів.

Одним з найважливіших параметрів, що обумовлюють ефективність використання адсорбентів, є швидкість встановлення адсорбційної рівноваги між адсорбентом і розчином. Дослідження залежності сорбції йонів Cr(VI) від часу проводили в статичних умовах ( $C(K_2Cr_2O_7) = 0,0001M$ ,  $pH = 2$ ,  $T=25^{\circ}C$ ). Ступінь вилучення хрому (VI) наведено в табл. 3.3, а кінетичні криві на рисунку 3.7. Результати досліджень показують, що найбільша швидкість сорбції спостерігається для зразків EN1 та BN1, за 15хв вони сорбували близько 90% аніонів хрому(VI), EN2 за той же час сорбував 80%, а SN1 та BN2 трохи більше 60%. Зразок SN2 має найгірші характеристики, лише 14% за 15 хв, і загальний ступінь вилучення за 24 год менше 30%.



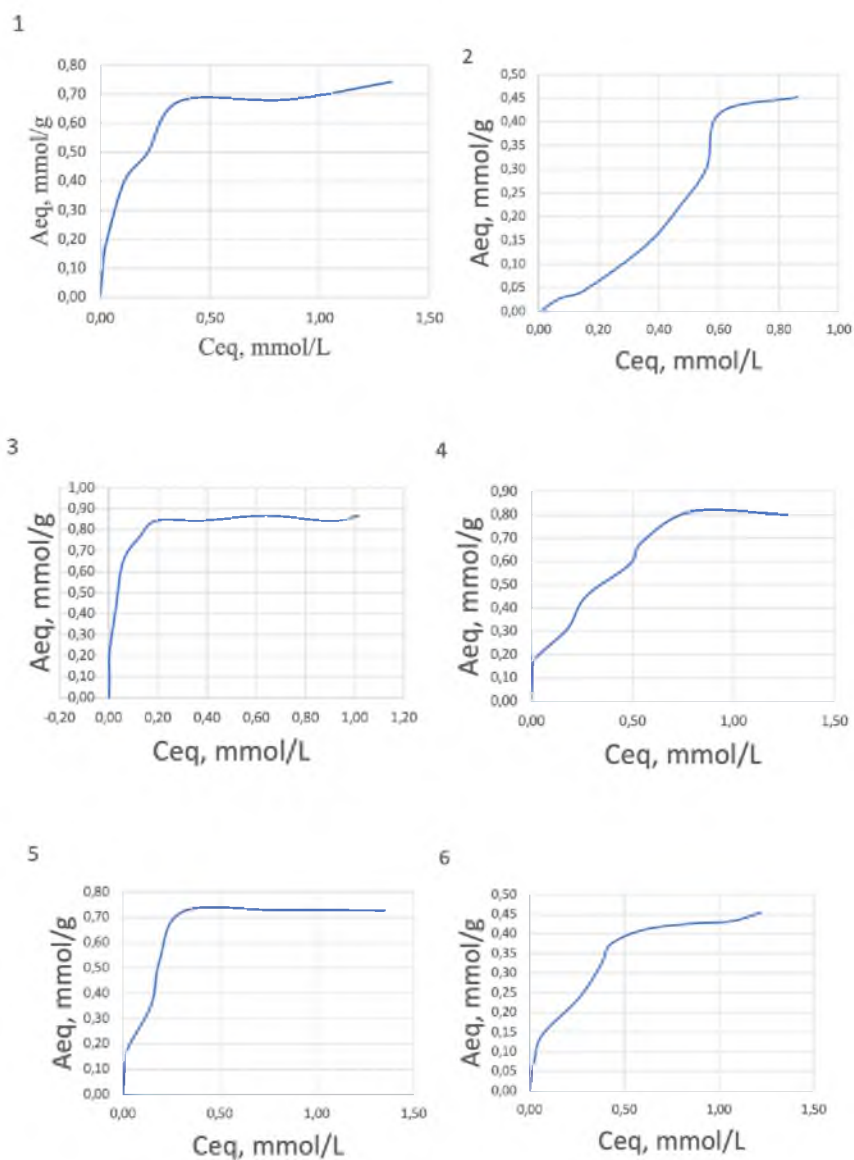
**Рис. 3.7.** Кінетика сорбції аніонів хрому (VI) поліорганосилоксановими зразками: SN1 (1), SN2 (2), EN1 (3), EN2 (4), BN1 (5), BN2 (6).

Таблиця 3.3. Залежність ступеня сорбції аніонів поліорганосилоксановими зразками.

Зразок	Ступінь сорбції, %								
	15 хв	30 хв	40 хв	60 хв	2 год	3 год	4 год	17 год	24 год
SN1	65	68	82	84	85	88	89	85	88
SN2	14	14	15	15	18	21	23	26	27
EN1	93	96	95	96	98	99	99	98	99
EN2	80	85	85	87	88	88	91	99	95
BN1	86	90	92	94	96	96	98	94	97
BN2	61	61	65	66	69	70	74	76	77

Оскільки кінетичні характеристики для зразків різні, для подальших досліджень ізотерм адсорбції час контакту адсорбенту з розчином адсорбтиву становив 24 год.

Дослідження адсорбційних властивостей одержаних зразків проводили у статичному режимі. Для цього наважку 0,01 г адсорбенту заливали 10 мл розчину  $K_2Cr_2O_7$  в діапазоні концентрацій 0,0001-0,002 М, час контакту 24 год, рН=2 (використовували 0,005 М  $H_2SO_4$ ). Ізотерми для всіх зразків представлено на рис 3.8.



**Рис. 3.8.** Ізотерми сорбції аніонів хрому (VI) поліорганосилоксановими зразками: SN1 (1), SN2 (2), EN1 (3), EN2 (4), BN1 (5), BN2 (6)

За зменшенням значення сорбційної ємності зразки можна розташувати в такій послідовності: EN1 > EN2 > SN1 > BN1 > BN2 > SN2. Отже, найкраще сорбують полісілсесквіоксанові зразки з етиленовим містком EN1 та EN2, 0,87 ммоль/г та 0,80 ммоль/г. Варто зазначити, що ізотерма зразка з етиленовим містком (EN1) має різкий підйом на початковій ділянці, очевидно пов'язаний із високою спорідненістю поверхні з речовиною що сорбується. Менша сорбція зразком EN2, порівняно з EN1, швидше за все пов'язана з меншою кількістю функціональних груп. Аналогічна залежність сорбції від кількості груп спостерігається для полісілоксанів

(0,74 ммоль/г та 0,45 ммоль/г) та полісілсесквіоксанових зразків з феніленовим містком (0,73 ммоль/г та 0,45 ммоль/г).

Результати рівноважної сорбції інтерпретували за допомогою рівнянь ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха [46, 47, 48]. Рівняння Ленгмюра, що використовувалося для апроксимування кривої сорбції, має вигляд:

$$q_e = q_{\max} \times (K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e),$$

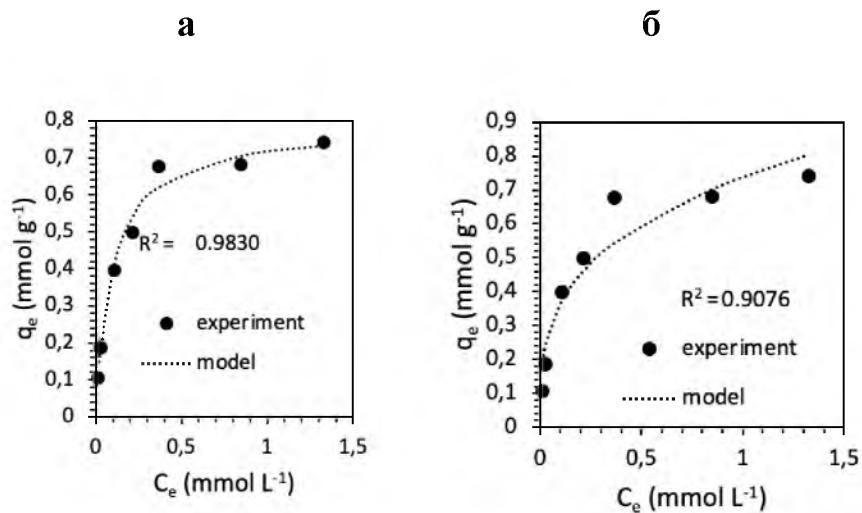
де  $q_e$  - рівноважна адсорбція, ммоль/г;  $K_L$  - константа Ленгмюра, л/ммоль;  $C_e$  - рівноважна концентрація адсорбтиву в розчині, ммоль/л;  $q_{\max}$  - ємність адсорбційного моношару, ммоль/г.

Рівняння Фрейндліха має вигляд:

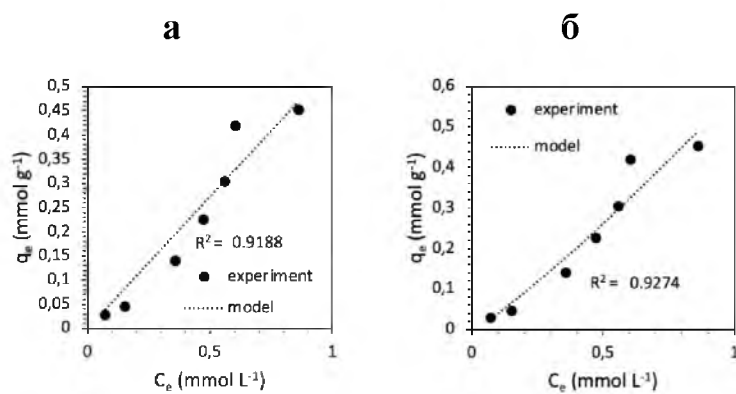
$$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)},$$

де  $q_e$  - рівноважна адсорбція, ммоль/г;  $K_F$  - константа Фрейндліха, ммоль/г;  $C_e$  - рівноважна концентрація адсорбтиву в розчині, ммоль/л;  $n$  - параметр в рівнянні Фрейндліха.

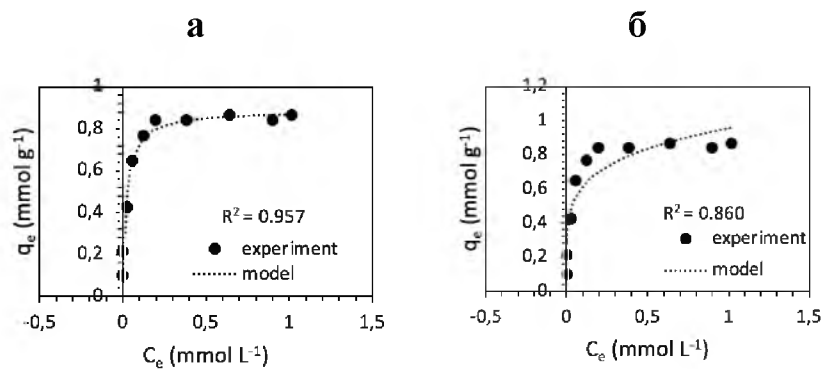
Апроксимовані ізотерми адсорбцій наведені на рисунках 3.9-3.14, а параметри сорбції аніонів Cr (VI) координатах рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для синтезованих зразків наведені в таблиці 3.4.



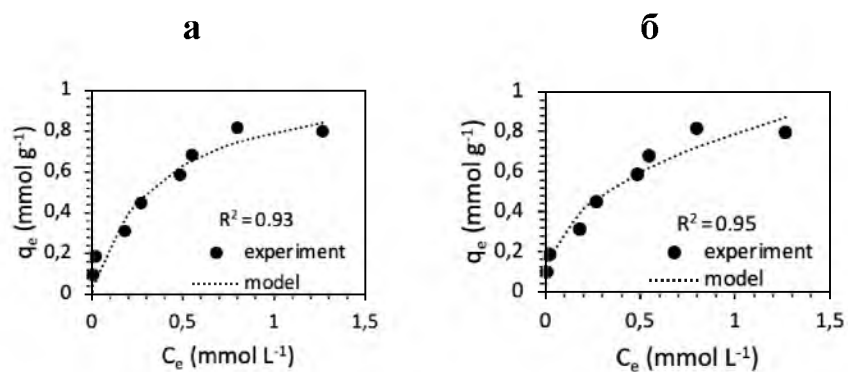
**Рис. 3.9.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на SN1 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)



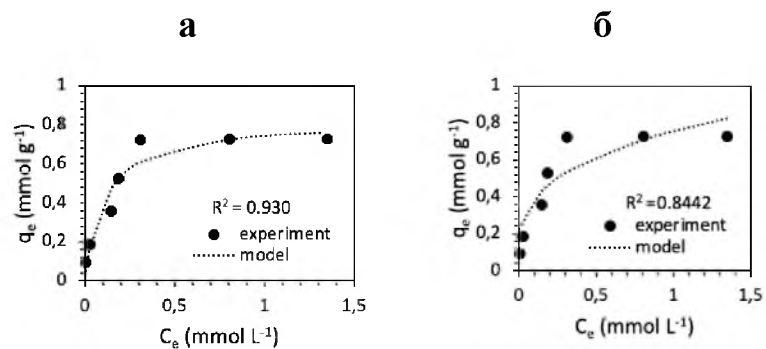
**Рис. 3.10.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на SN2 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)



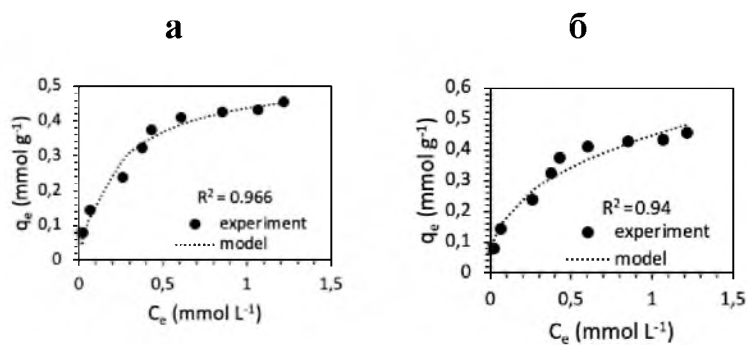
**Рис. 3.11.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на EN1 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)



**Рис. 3.12.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на EN2 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)



**Рис. 3.13.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на BN1 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)



**Рис. 3.14.** Апроксимація адсорбції аніонів Cr (VI) на BN2 моделями ізотерм Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)

Таблиця. 3.4. Параметри сорбції аніонів Cr (VI) координатах рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для синтезованих зразків

Sample	Langmuir equation			Freundlich equation		
	$q_e = q_{max} \times (K_L \times C_e) / (1 + K_L \times C_e)$			$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)}$		
	$q_{max}$ , mmol/g	$K_L$ , L/mmol	$R^2$	$K_F$ , mmol/g	$n$	$R^2$
<b>SN1</b>	0.79	10.07	<b>0.9830</b>	0.74	3.28	0.9076
<b>SN2</b>	92.06	0.006	0.9188	0.58	0.87	<b>0.9274</b>
<b>EN1</b>	0.89	45.60	<b>0.9572</b>	0.95	5.17	0.8602
<b>EN2</b>	1.08	2.79	0.9389	0.79	2.44	<b>0.9530</b>
<b>BN1</b>	0.82	9.08	<b>0.9309</b>	0.75	3.38	0.8442
<b>BN2</b>	0.54	4.40	<b>0.9664</b>	0.45	2.64	0.9469

З даних таблиці 3.4 видно, що для полісілсесквіоксанових адсорбентів з феніленовим містком (BN1 та BN2) одержанні експериментальні дані описуються рівнянням Ленгмюра більш достовірно, ніж рівнянням Фрейндліха, про що вказує коефіцієнт кореляції  $R^2$ . Це може свідчити про утворення моношару сорбату на поверхні частинок внаслідок взаємодії аніонів Cr (VI) з однорідними центрами адсорбції на поверхні.

Для полісилоксанових адсорбентів, при високому вмісті груп (зразок SN1), адсорбційна поверхня більш однорідна і результати краще апроксимуються рівнянням Ленгмюра. Однак, при зменшенні вмісту функціональних груп (зразок SN2) та збільшенні питомої поверхні, зростає гетерогенність поверхні, тому коефіцієнт кореляції експериментальних даних з рівнянням Фрейндліха переважає. Аналогічна залежність спостерігається і для полісілсесквіоксанових адсорбентів з етиленовим містком.

Значення  $n$  з рівняння Ізотерми Фрейндліха змінюється в залежності від гетерогенності адсорбенту, і свідчить про сприятливість адсорбційного процесу. Для всіх досліджених зразків, значення  $n$  лежить в межах від 1 до 10, отже поверхні всіх адсорбентів сприятливі для адсорбції аніонів Cr(VI).

Отже, у третьому розділі проаналізовані результати дослідження морфології одержаних наночастинок кремнезему, їх склад, будова та структура, досліджено фактори що впливають на структурно-адсорбційні характеристики нітрогеновмісних полісилоксанових сферичних частинок і адсорбційні властивості нітрогеновмісних поліорганосилоксанових сферичних частинок щодо іонів Cr(VI).

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено одностадійну методику синтезу поліорганосилоксанових матеріалів з нітрогеновмісними функціональними групами. В процесі реакції гідролітичної поліконденсації як структуроутворюючий компонент було використано три різні силани: тетраетилортосилікат та місткові біссилани (1.2-біс(триетоксисиліл)етан або 1.4-біс(триетоксисиліл)бензен), як джерело аміногруп був використаний функціоналізуючий силан триметил[3-(триметоксисиліл)пропіл]амонію хлорид.
2. Досліджено склад та морфологію отриманих полісилоксанових та полісілсесквіоксанових матеріалів з четвертинними амонієвими групами.
3. За допомогою ІЧ спектроскопії підтвердили утворення просторового каркасу силоксанових зв'язків Si-O-Si (широка смуга поглинання в діапазоні 1020-1150  $\text{cm}^{-1}$ ) та наявність четвертинної амонієвої групи в структурі отриманих зразків (R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в діапазоні 980-900  $\text{cm}^{-1}$  та смуги CH<sub>3</sub>, що спостерігаються при 3020, 1485 та 1415  $\text{cm}^{-1}$ ). Використовуючи метод елементного аналізу, було визначено, що отримані зразки володіють високим вмістом функціональних четвертинних амонієвих груп 1,18-2,61 ммоль/г.
4. Доведено, що збільшення співвідношення структуруючого компонента до функціоналізуючого компонента сприяє утворенню поруватої структури, зразки SN2, EN2 та BN2 мають вищі значення питомої поверхні.
5. Підсумовуючи результати дослідження, можна стверджувати, що одержані зразки можуть бути використані в якості адсорбентів для вилучення йонів хрому з водних розчинів, особливо високоефективними виявились зразки з етиленовими містками, їх сорбційна ємність по відношенню до йонів хрому досягає 0,8-0,87 ммоль/г (41,6-45,2 мг/г).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. EVM, Safe Upper Vitamin and Mineral Levels. 2003
2. L. McNeill, J. McLean, M. Edwards and J. Parks, State of the science of hexavalent chromium in drinking water (D.: WRF. 2012).
3. Guidelines for drinking-water quality. Incorporating the First Addendum, fourth edition. World Health Organization, (G.: WHO. 2017.).
4. Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezania, S., Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285, 112174.
5. Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. H. (2013). Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy*, 129–172.
6. V.M. Gun'ko, Composite materials: Textural characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 444–454.
7. Bharagava, R. N., & Mishra, S. (2018). Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 102–109.
8. Yoshinaga, M., Ninomiya, H., Al Hossain, M. M. A., Sudo, M., Akhand, A. A., Ahsan, N., Kato, M. (2018). A comprehensive study including monitoring, assessment of health effects and development of a remediation method for chromium pollution. *Chemosphere*, 201, 667–675
9. Nakkeeran, E., Patra, C., Shahnaz, T., Rangabhashiyam, S., & Selvaraju, N. (2018). Continuous biosorption assessment for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using *Strychnos nux vomica* fruit shell. *Bioresource Technology Reports*.
10. Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169), 134–139.
11. Oliveira, H. (2012) Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity. *Journal of Botany*, 2012, Article ID: 375843.

12. Richard, F. C., & Bourg, A. C. M. (1991). Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research*, 25(7), 807–816.
13. Muthukumaravel Kannayiram, P. Rajaraman (2013). A Study on the toxicity of chromium on the histology of gill and liver of freshwater fish *Labeo rohita*.
14. Adriano, D. C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments.
15. Lee, G., & Hering, J. G. (2003). Removal of chromium(VI) from drinking water by redox-assisted coagulation with iron(II). *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 52(5), 319–332.
16. Douglas A. Loy and Kenneth J. Shea. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic. *Chem. Rev.* 1995, 95. 1431-1442
17. Fricke, J., Ed *Aerogels (Proceedings of the First International Symposium. Wurzburg, FRG, Sept. 23-25, 1985)*; Springer-Verlag: Berlin, 1986. (b) Gesser, H. D.; Goswami, P. C *Chem.Rev.* 1989, 89, 765.
18. S. D. Faust and O. M. Aly, “Chemistry of Water Treatment,” 2nd Edition, Ann Arbor Press, New York, 1998.
19. K. Zotter, I. Licsko (1992). Coagulation and Flocculation in Alkaline Media - The Role of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  Ions. *Chemical Water and Wastewater Treatment II*, 47-48.
20. S. Beszedits, “Chromium Removal from Industrial Wastewaters,” In: J. O. Nriagu and E. Nieboer, Eds., *Chromium in the Natural and Human Environments*, John Wiley, New York, 1988, pp. 232-263.
21. M. Edwards, M. Benjamin (1989). Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*.
22. C Selomulya, V Meeyoo, R Amal (1999). Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* Volume 74, Issue 2 p. 111-122
23. Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2006) Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water. *Hazardous Materials*, 137, 762-811.

24. Korngold, E., Belayev, N., & Aronov, L. (2003). *Removal of chromates from drinking water by anion exchangers. Separation and Purification Technology*, 33(2), 179–187.
25. Sengupta, A. K., Clifford, D., & Subramonian, S. (1986). *Chromate ion-exchange process at alkaline pH. Water Research*, 20(9), 1177–1184.
26. Hafiane, A., Lemordant, D., & Dhahbi, M. (2000). Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination*, 130(3), 305–312.
27. Fricke, J. (1988). Aerogels — highly tenuous solids with fascinating properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 169–173.
28. Ho, W. S. W., & Poddar, T. K. (2001). New membrane technology for removal and recovery of chromium from waste waters. *Environmental Progress*, 20(1), 44–52.
29. Mohammed, K., & Sahu, O. (2019). Recovery of chromium from tannery industry waste water by membrane separation technology: Health and engineering aspects. *Scientific African*, 4, e00096.
30. Walther K.L., Wokaun A., Baiker A. Characterization of Porous Silica Gels Prepared via the Sol-Gel Process by <sup>29</sup>Si CP/MAS Solid-State NMR Spectroscopy. *Mol. Phys.* 1990;71:769–780.
31. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area, and Pososity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.
32. G.W. Scherer, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001
33. Schubert, U., Huesing, N., & Lorenz, A. (1995). Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chemistry of Materials*, 7(11), 2010–2027.
34. Moreau, J. J. E., Vellutini, L., Wong Chi Man, M., & Bied, C. (2001). New Hybrid Organic–Inorganic Solids with Helical Morphology via H-Bond Mediated Sol–Gel Hydrolysis of Silyl Derivatives of Chiral (R,R)- or (S,S)-Diureidocyclohexane. *Journal of the American Chemical Society*, 123(7), 1509–1510.
35. Choi, K. M.; Shea, K. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 3207.
36. Klein, L. C. (1993). Sol-Gel Optical Materials. *Annual Review of Materials Science*, 23(1), 437–452.

37. V.V. Slesarenko, O.A. Dudarko, N.N. Shcherbatyuk, Yu.L. Zub, 2014, published in *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov*, 2014, Vol. 50, No. 3, pp. 243–249.
38. Klein, L. C., Ed.; Kluwar Academic Publishers: Boston, 1994; p 451.
39. USEPA (US Environmental Protection Agency) (2003) *Framework for Cumulative Risk Assessment*. National Academy Press, Washington DC.
40. Gzara, L., & Dhahbi, M. (2001). Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants. *Desalination*, 137(1-3), 241–250.
41. V. Neagu, I. Bunia, Synthesis and morphological characterization of ethylacrylate:acrylonitrile:divinylbenzene copolymers, *Rev. Roum. Chim.* 54 (11–12) (2009) 1041–1049.
42. Andrew Whelton, Andrea M Dietrich, Andrea M Dietrich, Gary A Burlingame, Gary A Burlingame, Margaret F Cooney (2004). *Detecting Contaminated Drinking Water: Harnessing Consumer Complaints*.
43. C. A. Kozlowski and W. Walkowiak, “Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes,” *Water Research*, Vol. 36, No. 19, 2002, pp. 4870-4876. doi:10.1016/S0043-1354(02)00216-6
44. K. Katagiri. *Organic-Inorganic Hybrid Nanoarchitecture at Mesoscale // SupraMaterials Nanoarchitectonics*. – 2017. – P 75.
45. Lawrence H. Bopp & Henry L. Ehrlich. Chromate resistance and reduction in *Pseudomonas fluorescens* strain LB300. Volume 150, pages 426–431, (1988)
46. Chen, X. *Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data // Information*. – 2015. – V.6, №1. – P. 14–22.
47. R.A. Gil, S. Cerutti, J.A. G’asquez, R.A. Olsina, L.D. Martinez, Preconcentration and speciation of chromium in drinking water samples by coupling of online sorption on activated carbon to ETAAS determination, *Talanta* 68 (4) (2006) 1065–1070.
48. Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11.
49. Zhang, J.; Shang, T.; Jin, X.; Gao, J.; Zhao, Q. Study of chromium(VI) removal from aqueous solution using nitrogen-enriched activated carbon based bamboo processing residues. *RSC Adv.* 2015, 5, 784–790.

50. Zhao, J.; Li, Z.; Wang, J.; Li, Q.; Wang, X.; Zhao, J.; Li, Z.; Wang, J.; Li, Q.; Wang, X. Capsular polypyrrole hollow nanofibers: An efficient recyclable adsorbent for hexavalent chromium removal. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 15124–15132.
51. Campostrini R., M. Ischia and L. Armelao PYROLYSIS STUDY OF FLUORINATED SOL–GEL SILICA *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78 (2004) 657–677
52. Goyal, R.K.; Jayakumar, N.S.; Hashim, M.A. A comparative study of experimental optimization and response surface optimization of Cr removal by emulsion ionic liquid membrane. *J. Hazard. Mater.* 2011, 195, 383–390.
53. Jain, S.N.; Tamboli, S.R.; Sutar, D.S.; Jadhav, S.R.; Marathe, J.V.; Shaikh, A.A.; Prajapati, A.A. Batch and continuous studies for adsorption of anionic dye onto waste tea residue: Kinetic, equilibrium, breakthrough and reusability studies. *J. Clean. Prod.* 2020, 252, 119778.
54. Chen, X.; Li, P.; Kang, Y.; Zeng, X.; Xie, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Xie, T. Preparation of temperature-sensitive xanthan/NIPA hydrogel using citric acid as crosslinking agent for bisphenol A adsorption. *Carbohydr. Polym.* 2019, 206, 94–101.
55. Han, S.; Zang, Y.; Gao, Y.; Yue, Q.; Zhang, P.; Kong, W.; Jin, B.; Xu, X.; Gao, B. Co-monomer polymer anion exchange resin for removing Cr(VI) contaminants: Adsorption kinetics, mechanism and performance. *Sci. Total Environ.* 2020, 709, 136002.
56. A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, D. Sternik, S. Pikus, E. Zieba, Sorptive and thermal properties of red clay in relation to Cr(VI), *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 775–778.
57. M. Kobya, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 317–321.
58. Wei, Q., Liu, L., Nie, Z.-R., Chen, H.-Q., Zou, J.-X. Preparation and characterization of periodic mesoporous organosilica terminally functionalized with fluorocarbon groups by a direct synthesis // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2007. – Vol. 44, №2. – P. 105–110