

ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НЕПОРИСТИХ СФЕРИЧНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ З ДИ(ТРИ) АМІНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ Cu(II) ТА Ni(II)

Томіна В.В.¹, Столярчук Н.В.¹, Дударко О.А.¹, Мельник І.В.^{1,2}

¹Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України, Київ, Україна

²Інститут Геотехніки Словацької академії наук, Кошице, Словаччина

w.w.tomina@gmail.com

Матеріали на основі діоксиду кремнію з аміногрупами широко використовуються як адсорбенти для йонів важких металів [1]. Аміно-вмісні полісилоксани проявили себе як адсорбенти йонів міді, паладію, срібла, свинцю, цинку, та інших металів [2-5]. Аналізуючи ці та інші роботи з адсорбції йонів металів, можна зробити висновок, що велика кількість активних центрів покращує сорбційну ємність адсорбенту. Для їх збільшення необхідно змінити співвідношення структуруючий компонент/функціоналізуючий силан або використати функціональний агент з більшою кількістю груп, які зв'язані з поверхнею гідролітично стійким зв'язком $\equiv\text{Si-C-}$. Тому метою нашого дослідження було одностадійно синтезувати кремнеземні сферичні частки з високим вмістом етилендіамінних або диетилентриамінних груп, та встановити параметри, які впливають на адсорбцію йонів міді та нікелю.

Синтез зразків виконували, використовуючи модифікований метод Штобера, в аміачному середовищі із застосуванням трьох різних структуруючих агентів. Зразки **TNN2** та **TNNN3** одержували на основі тетраетил ортосилікату (ТЕОС). Зразки **ENN1**, **ENN2** та **ENNN2** синтезовані на основі 1,2-біс(триетоксисиліл)етану (БТЕСЕ), **BNN2** та **BNNN1** одержані зі структуруючим силаном 1,4-біс(триетоксисиліл)бенzenом (БТЕСБ). Для введення функціональних груп використовували силани: N-[3-(триметоксисиліл)пропіл]етилендіамін ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, ТМПЕДА) та N1-(3-триметоксисилілпропіл)диетилентриамін ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, ТМПДЕТА). Таким чином, ми прагнемо одержати сферичні частки, які б мали на поверхні велику кількість функціональних груп. Використання азотвмісних силанів надасть зразкам специфічних комплексотвірних властивостей, що дозволить застосовувати їх в сорбційних процесах. Під час синтезу варіювали природу структуруючого агента, функціональної групи та співвідношення реагуючих компонентів (1/1, 1/2 та 1/3) (табл. 1).

Одержані зразки було досліджено з використанням скануючої електронної мікроскопії з застосуванням JSM 6060 LA (Jeol, Японія) мікроскопу, зображення представлено на рис. 1. Порівнюючи мікрофотографії, в залежності від природи структуруючого компонента, можна дійти висновку, що морфологія зразків змінюється, якщо використано тетраетоксисилан або містковий силан, як структуроутворюючий. Зразки **TNN2** та **TNNN3** на основі ТЕОС, представляють собою монолітний матеріал, що сформований зі сферичних частинок з розміром менше 50 нм. Введення до складу силоксанового каркасу алкільного радикалу (зразки **ENN1**, **ENN2** та **ENNN2** з етиленовим містком), сприяє формуванню частинок розміром 50-80 нм, що мають порівняно рихлу упаковку сфер. Зразки **BNN2** та **BNNN1** із феніленовим містком характеризуються більшим розміром частинок (100-150 нм) з рихлою упаковкою.

Можна припустити, що це пов'язано з присутністю органічної групи, що впливає на процес конденсації, внаслідок чого утворюються частки більшого розміру.

Таблиця 1 Характеристики синтезованих зразків

Назва зразку	Співвідношення силанів	S _{БЕТ} , м ² /Г	C _{N-вмісних груп} , ммоль/Г	CCE Ni ²⁺ , ммоль/Г	CCE Cu ²⁺ , ммоль/Г
≡Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂					
TNN2	1/2	2	3,40	0,72	1,04
ENN1	1/1	12	3,40	0,80	1,80
ENN2	1/2	2	2,36	0,33	1,62
BNN2	1/2	7	1,88	0,22	1,38
≡Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂					
TNNN3	1/3	5	2,44	0,56	0,48
ENNN2	1/2	3	1,91	0,30	1,86
BNNN1	1/1	2	2,34	0,30	1,45

Результати вивчення електрофоретичної рухливості розведених суспензій адсорбентів у водних розчинах в широкому діапазоні рН за допомогою аналізатора ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобританія), перераховані в електрокінетичні потенціали приведені на рис. 1. Для зразків в досліджуваному діапазоні рН, значення дзета потенціалів лежать в межах $-25 \text{ мВ} < \zeta < +25 \text{ мВ}$, що свідчить про нестійкість таких суспензій і схильність часток до злипання.

На основі ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, виміряних на сорбтометрі Kelvin -1042 (Costech International), були розраховані значення питомої поверхні (S_{БЕТ}) (табл. 1) і встановлено, що одержані зразки є непористими. Відомо, що поруватість зразків може залежати від співвідношення компонентів реакції, а також від величини функціональної групи. В даних системах спостерігається вплив цих двох факторів, що зумовлює утворення непористих сферичних кремнеземних часток.

Введення функціональних груп дозволяє надавати матеріалам специфічних сорбційних властивостей щодо йонів металів, зокрема. Тому є важливим підтвердити їх присутність та встановити кількість за допомогою фізико-хімічних методів. ІЧ спектри зразків були записані на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в режимі відбиття в діапазоні 4000-400 см⁻¹, при температурі 200°C для видалення води. Зразки були змішані з KBr у масовому співвідношенні 20/1.

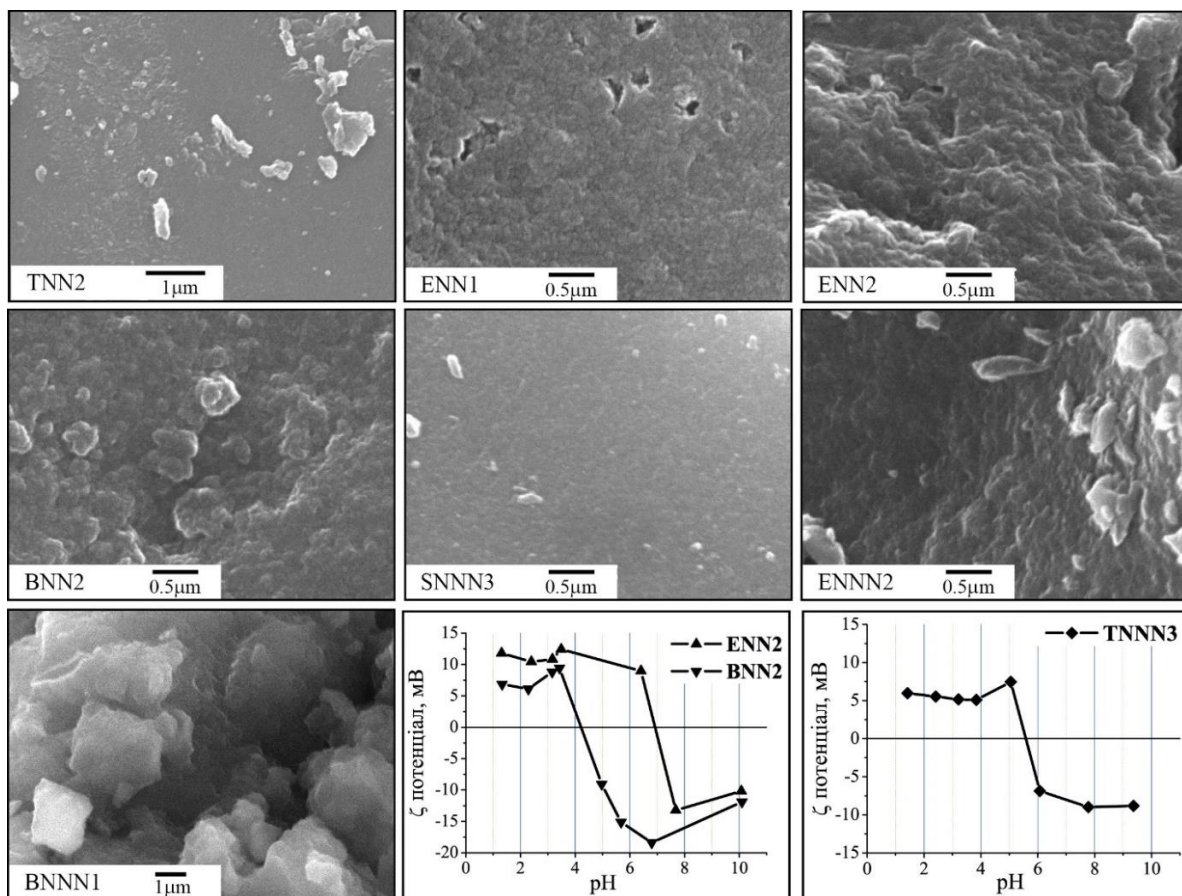


Рисунок 1 – СЕМ мікрофотографії зразків та залежність значень електрокінетичних потенціалів розведених водних суспензій деяких адсорбентів від рН.

Дані ІЧ спектроскопії за характеристичними смугами поглинання вказали на присутність силоксанового каркасу, органічних груп в його складі (для місткових зразків) та функціональних аміно-вмісних груп, які були введені під час синтезу. В таблиці 2 наведено віднесення для смуг поглинання етилендіаміних та диетилентриаміних груп синтезованих зразків на основі даних ІЧ спектрів Кількість функціональних груп розраховано з даних елементного аналізу на CHNS елементи, виконаного за допомогою аналізатора Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Німеччина). Одержані зразки мають достатньо високі значення кількості функціональних груп, від 1,88 до 3,40 ммоль/г (табл. 1).

Таблиця 2 Характеристичні смуги поглинання в ІЧ спектрах та їх віднесення

$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$				
	TNN2	ENN1	ENN2	BNN2
$\nu_{s,as}(\text{NH})$,	3278, 3359	3294, 3384,	3298, 3384,	3298, 3359,
$\delta(\text{NH}_2)$	1458	1454	1462	1458
$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$				
	TNNN3	ENNN2	BNNN1	
$\nu_{s,as}(\text{NH})$,	3300, 3370	3302, 3352	3290, 3356	
$\delta(\text{NH}_2)$	1458	1416	1458	

Для синтезованих зразків визначення статичної сорбційної ємності (ССЕ) відносно йонів нікелю(II) та міді(II) з модельних водних розчинів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проводили в статичному режимі ($m = 0,01 \pm 0,0005$ г; $V = 10$ мл; температура = 25°C , йонна сила $0,1\text{M}$), а концентрації металів в розчинах до та після адсорбції визначали з допомогою атомно-абсорбційного спектрометру Varian AA 240 FS.

Значення ССЕ кремнеземних часток відносно йонів $\text{Cu}(\text{II})$ та $\text{Ni}(\text{II})$ наведені в табл. 1, а ізотерми сорбції на рис. 2. Найвищі сорбційні значення відносно йонів Cu^{2+} показали кремнеземи функціоналізовані диетилентриамінними групами з етиленовими (ENNN2 1,86 ммоль/г) та феніленовими (BNNN1 1,45 ммоль/г) містками в структурі. Дещо нижчі показники сорбції мають зразки з органічними містками та етилендіамінними групами (ENN2 1,62 ммоль/г, BNN2 1,38 ммоль/г та ENN1 1,8 ммоль/г). Найменші значення ССЕ щодо Cu^{2+} мають зразки на основі ТЕОС, менше 30% від кількості груп, що раніше спостерігалось для амінопропільних груп [6].

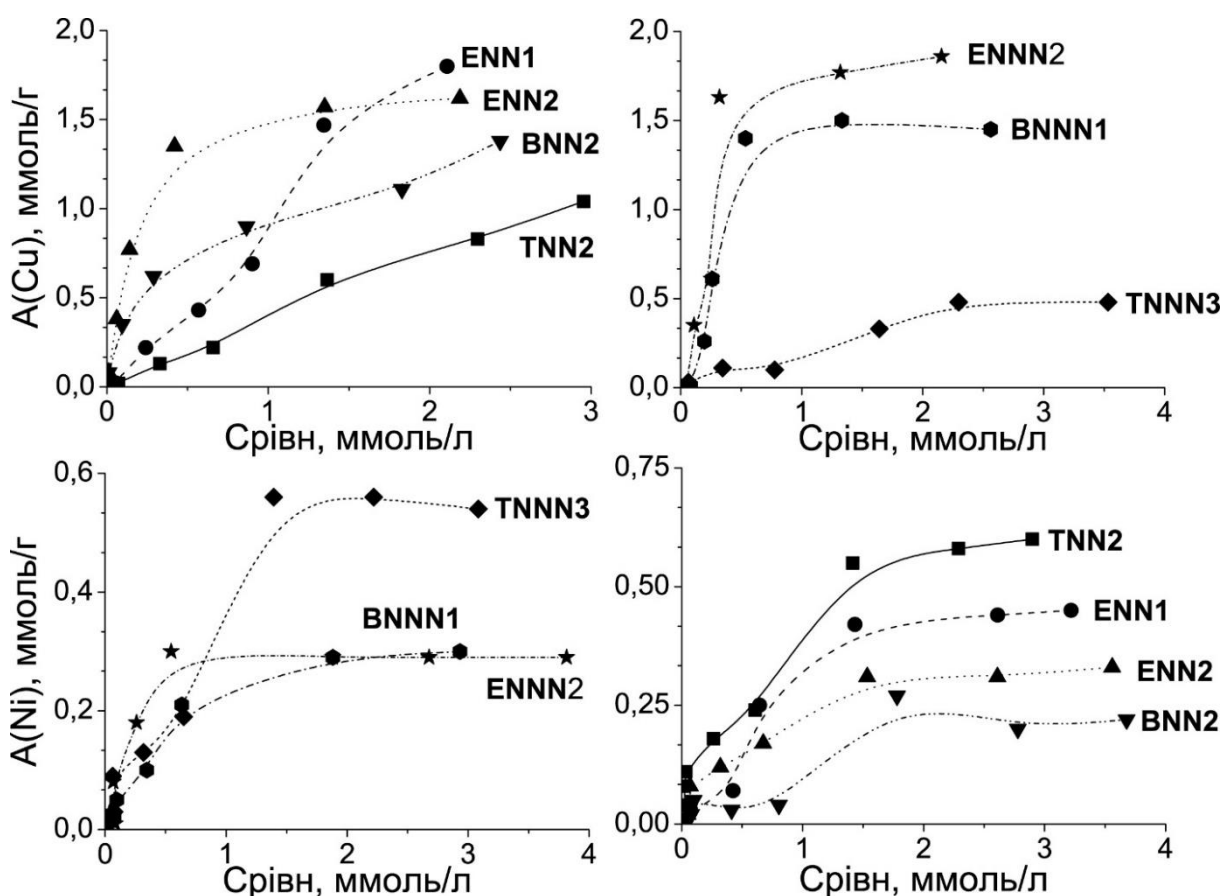


Рисунок 2 – Ізотерми сорбції йонів міді(II) та нікелю(II) синтезованими зразками.

Аналізуючи кількості сорбованих йонів Ni^{2+} , найвища сорбція спостерігається для зразків ENN1 (0,8 ммоль/г), TNN2 (0,72 ммоль/г) та TNNN3 (0,56 ммоль/г). Решта зразків з органічними містками, незалежно від кількості функціональних груп мають менше 20% груп задіяних в сорбційному процесі. Але, незважаючи на участь не всіх груп в адсорбції, а це і не можливо при утворенні комплексів різної будови, навіть, такі значення сорбційної ємності є високими, порівняно з іншими матеріалами, описаними в

літературі, тому їх можна віднести до високоефективних адсорбційних матеріалів щодо йонів міді і нікелю.

Робота виконується в рамках Українсько-Індійського науково-дослідного проєкту “Створення нових органо-неорганічних гібридних матеріалів як сорбентів для очищення стічних вод від іонів важких металів” (2019-2021) та проєкту APVV-19-0302.

Література:

1. Melnyk I.V., Tomina V.V., Stolyarchuk N.V., Václavíková M. Sol-Gel Technique to Design Hybrid Materials and their Application in Water Purification. In: Petkov P., Achour M., Popov C. (eds) Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht, 2020, pp 67–73.

2. Tomina V.; Melnyk I.; Zub Y.; Kareiva A.; Vaclavikova M., Seisenbaeva G.; Kessler V. Tailoring bifunctional hybrid organic-inorganic nanoadsorbents by the choice of functional layer composition probed by adsorption of Cu²⁺ ions // Beilstein Journal of Nanotechnology 2017, 8, 334–347

3. Zavoira O., Zaporozhets O., Volovenko O., Melnyk I., Zub Yu. Silica-coated magnetite nanoparticles modified with 3-aminopropyl groups for solid phase extraction of Pd(II) ions from water solutions// Adsorption Science & Technology 2015, 33(3), 297–306

4. Gdula K., Skwarek E., Dabrowski A., Melnyk I. Amine-functionalized silica particles with magnetic core as magnetically removable adsorbents of Ag(I) ions // Adsorption Science and Technology 2017, 35 (5-6), 432–438

5. Wamba AGN, Kofa GP, Koungou SN, Thue PS, Lima EC, dos Reis GS, Kayem JG (2018) Grafting of amine functional group on silicate based material as adsorbent for water purification: a short review. J Environ Chem Eng 2018, 6(2), 3192–3203

6. Tomina V.V., Furtat I.M., Stolyarchuk N.V., Zub Yu.L., Kanuchova M., Vaclavikova M., Melnyk I.V. Surface and structure design of aminosilica nanoparticles for multifunctional applications: adsorption and antimicrobial studies. In: Melnyk I.V., Vaclavikova M., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. (eds) Biocompatible Hybrid Oxide Nanoparticles for Human Health: From Synthesis to Applications, ISBN: 978-0-12-815875-3, Elsevier, 2019, 15–31