



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ
КАТЕДРА “ТЕХНОЛОГИЯ НА СИЛИКАТИТЕ”

инж. Нина Енчева Великова

ТЕМА
ПЕРИОДИЧНО ПОДРЕДЕНИ МЕЗОПОРЕСТИ
ХИБРИДНИ МАТЕРИАЛИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност: 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Научни ръководители: Проф. д-р Йорданка Иванова
Проф. дхн. Янко Димитриев

Научно жури:

1. Проф. дхн. инж. Веселин Димитров –председател, рецензент
2. Доц. д-р Людмила Кабаиванова– рецензент
3. Проф. д-р Богдан Богданов
4. Проф. д-р Йорданка Иванова
5. Доц. д-р Сашо Василев

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 135 страници, съдържа 102 фигури и 29 таблици. Цитирани са 246 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на КС на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 17.03.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 25.05.2015 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение.

Необходимостта от материали с определена структура, морфология и свойства насочват вниманието на учените към търсенето на нови техники и подходи за успешното им синтезиране. Един от най-широко използваните методи за синтез на подобни материали с желани свойства е зол-гелния подход. Едно от предимствата на тази нискотемпературна техника е възможността за запазване на органичната единица в процеса на синтез на органо-неорганичните (неорганично-органичните) хибридни материали. Освен това, важно предимство на този метод е и възможността за използване на разнообразие от молекулни прекурсори с висока чистота, прецизен контрол на микроструктурата и хомогенното разпределение на елементите на атомно ниво, което значително разширява спектъра от материали с желани структура и морфология за различни области на приложение.

За да се гарантира наличието на здрави химични ковалентни или йонноковалентни връзки в хибридните материали все по-широко става приложението на органозаместените алкоксилани с обща формула $R'_xSi(OR)_{4-x}$. Изборът на прекурсор трябва да бъде съобразен с температурната и химичната устойчивост на органофункционалните заместители (R') при силициевия атом. Установено е обаче, че хидролизно-кондензационните реакции с тяхно участие съществено се влияят от внасянето на допълнителни хомогенизиращи агенти в разтвора (алкохоли, тетраhydroфуран, ацетон, диоксан и др.), от рН на средата, от температурата, едновременно влияние на стеричния и индуктивен ефект на алкилните (R') и алкоксидните (OR) групи и това трябва да се отчита при избора на най-подходящи условия за протичане на тези реакции.

Периодично подредените мезопорести органо-неорганични хибридни материали са сравнително нова група материали,

синтезирани по зол-гелен път с използване на структуронасочващ агент т. нар. „шаблонна техника”. Това са материали които намират все по-голямо приложение в области на техниката като сорбенти, катализатори, сензори, за имобилизиране на клетки, ензими, лекарствени молекули и т.н.. Ключов момент при синтеза на периодично подредени мезопорести органо-неорганични хибридни материали е и изборът на подходящ шаблон като пороструктуриращ агент, който трябва да бъде съобразен с реакционните условия и вида на използваните прекурсори в зол-гелния синтез. Досега като такива шаблони са използвани наночастици, нанопръчици, твърди порести структури, но най-добри резултати са постигнати при участието на повърхностно активни вещества. Същите се сочат като най-перспективни тъй като дават възможност за висока степен на контрол върху морфологията на крайните хибридни структури. За да се генерират мезопори в материала е необходимо отстраняване на използвания шаблон, като за целта се използват различни подходи: чрез калциниране, микровълново разлагане или чрез химическо премахване. Според литературните данни обаче като най-щадящ органичните групи в хибридният материал се сочи методът на химическото премахване, което го и прави най-широко използван в практиката. Условията обаче за постигне пълното отстраняване на шаблона се установяват експериментално.

Разнообразието от органо модифицирани прекурсори като търговски продукти, в които органичната единица е разположена на повърхността на твърдата скелетна структура или самата тя участва в нейното изграждане, както и възможността за протичане на съкондензационни реакции между два или повече прекурсора дава възможност за контрол на количеството на модифициращите и функционализиращите групи в крайната структура, което е и безспорно предимство на зол-гелната технология за синтез. Също така чрез съкондензационния метод се постига най-хомогенно

разпределение на органичните групи, най-висока степен на функционализиране и модифициране на силоксановата мрежа както и най-ниска степен на запушване на порите. При прилагане на този метод трябва да са съобразени скоростите на хидролизно-кондензационните процеси на всички прекурсори в системата, за да се предотвратят фазови разслоявания и нехомогенности в крайните материали.

Съкондензационните реакции между тетраалкоксилани ($\text{Si}(\text{OR})_4$) и силескиоксани с крайни органични групи ($\text{R}'_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$) при синтеза на периодически подредени мезопорести хибридни материали са изучени само за случаите на ниско съдържание на силескиоксана и преобладаващо на тетраалкоксилана в съставите. Установено е, че степента на запушване на порите нараства и диаметъра им се понижава с нарастване дължината на органичната верига от прекурсора и концентрацията му в реакционната смес, но все още отсъстват системни изследвания и данни в литературата относно влиянието на по-високите концентрации от силескиоксания прекурсор с крайна органична група върху степента на съкондензация, структурните и морфологичните особености на крайните хибридни материали (хомогенност, подредена порестост, свободна повърхност, адсорбционна способност и др.).

Зол-гелните процеси свързани с получаването на подредени порести хибридни материали с високо съдържание на мостови органосъдържащи прекурсори ($\text{Si}(\text{OR})_3\text{-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$), с дължина на органичната верига от шест и повече въглеродни атома, също не са достатъчно добре изучени. Внасянето на високи концентрации от мостови органосъдържащи прекурсори с дължина на органичната верига от шест и над шест въглеродни атома води до разрушаване на хибридната пореста структура след отстраняването на шаблона генериращ порите. Преобладаващата част от данните в литературата се отнасят за състави или с много ниско съдържание на органомостовия

прекурсор с дължина на органичната мостова група от и над шест въглеродни атома, или ако количествата са по-високи то дължината на органичната мостова група е под шест въглеродни атома. Понижаването концентрацията на функционализиращия силсескиоксан в реакционната смес в литературата се сочи като една от възможностите за решаване на проблемите свързани със запушването на порите и влошаването на подредеността им, но това би довело до понижаване ефективността на крайните материали и областите на приложението им.

Мезоструктурираните порести хибридни материали с мостова органична група се сочат като по-перспективни материали поради уникалните си характеристики: хомогенно разпределени органофункционални групи в хибридната мрежа, лесно модифициране на физичните и химични свойства, еднакви по размер пори и канали в наномерната област, голяма повърхност, химически реактивни места в стените на порите, незначително блокиране на порите и др. което разширява областите на приложение като адсорбенти на йони на тежки метали, органични молекули, имобилизиране на биомолекули, ензими и клетки, катализатори и др..

По отношение на вида на участващите функционални групи в хибридната структура, като най-перспективни периодически подредени мезопорести органо-неорганични хибридни материали се сочат функционализираните с аминокислотни или тиолни групи. По-голям е интересът към модифицирането с аминокислотните групи поради проявяващата по-висока реактивоспособност, което разширява възможностите за приложение на хибридните материали от сорбенти на йони на тежки метали до високомолекулярни лекарствени молекули, ензими и биомолекули.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Цел на настоящия дисертационен труд:

“Синтез на периодично подредени мезопорести хибридни материали на основа съкондензационни зол-гелни реакции между тетраетилортосиликат (TEOS) и органофункционализиран силсескиоксан с мостова amino група Бис [3- (триметоксисилил) пропил] амин (BTPA) или крайна amino група (3-аминопропил) триетоксисилан (APTES).”

За постигането на тези цели пред нас стояха за изпълнение следните задачи:

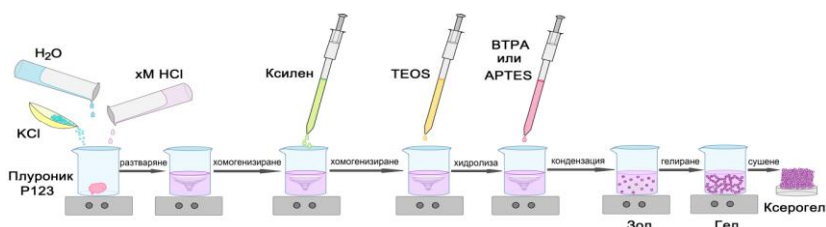
- Сравнително изучаване на влиянието на вида на аминфункционализирания прекурсор (BTPA и APTES) и съотношението BTPA (APTES)/ TEOS върху степента на протичане на съкондензацията, структурни и морфологични особености на крайните гелни материали;
- Влияние на условията на протичане на съкондензацията (pH, присъствие на добавки (KCl и ксилен)) върху структурата и морфологията на гелите;
- Внасяне на порогенериращ агент (Плуроник P123) по време на съкондензацията;
- Избор на методика за пълно екстрахиране на порогенериращия агент от гелните материали. Определяне на оптималното време на на кисване и температура на разтвора;
- Охарактеризиране на хибридните гели след екстракция и сушене с помощта на ИЧ, ^{13}C CP MAS NMR, ^{29}Si MAS NMR, елементарен анализ, СЕМ, ТЕМ и БЕТ анализ, за доказване на измененията в крайната хибридна структура, формата и размерът на порите, тяхното разпределение по размер, свободна повърхност;
- Изследвания за доказване на адсорбционните и десорбционните свойства на състави показващи най-добри текстурални характеристики във връзка с бъдещо приложение на материалите като адсорбенти.

Експериментални резултати и дискусия.

Синтезирани са гелни материали посредством съкондензационни реакции в кисела среда в две системи: бис [3-(три-метоксисилил)пропил]амин (ВТРА)-тетраетилортосиликат (ТЕОС) (ВТРА-ТЕОС) и 3-аминопропилтриетоксисилан (АРТЕС)-ТЕОС (АРТЕС-ТЕОС).

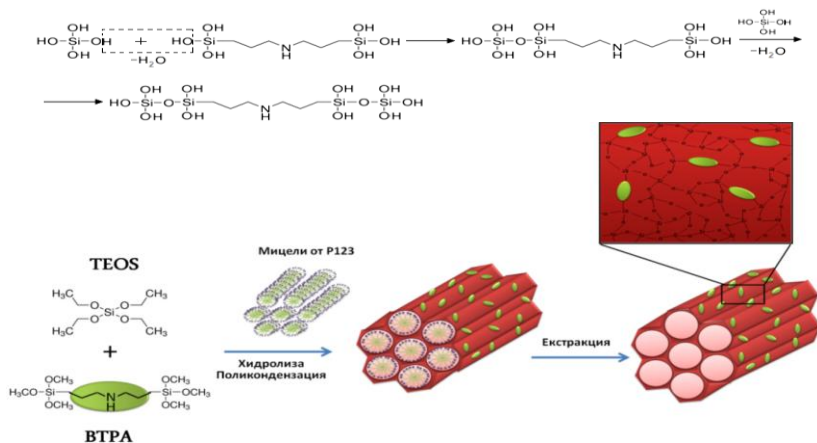
Особеното в системата ВТРА-ТЕОС е, че силескиоксаният прекурсор бис[3-(три-метоксисилил)пропил]амин (ВТРА $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ с моларна маса = 341.55 g/mol и относителна плътност = 1.04 g/cm³, на фирма Aldrich) съдържа в молекулата си оргонофункционална мостова аминоксупа от вида $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$, докато в системата АРТЕС-ТЕОС оргонофункционалната групa в силескиоксания прекурсор 3-аминопропилтриетоксисилан (АРТЕС) е крайна $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ с моларна маса = 221.37 g/mol и относителна плътност = 0.946 g/cm³, на фирма Aldrich. Ограничени са данните в литературата за съкондензационните реакции с участие на силескиоксания АРТЕС и ВТРА с цел получаване на порести хибридни структури, особено в случая когато се цели получаване на хомогенни материали с високо съдържание на оргонофункционални групи. Участието на тетраетилортосиликат $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЕОС с моларна маса = 208.33 g/mol и относителна плътност 0.933 g/cm³ на фирма MERCK) като втори компонент е основно като допълнителен мрежобразувател за генериране на мезопорести структури. С цел генериране на мезопори е използван амфифилен три блок съполимер Плуроник Р123 $[(\text{Полиетилен оксид})_{20}-(\text{Полипропилен оксид})_{70}-(\text{Полиетилен оксид})_{20}]$, или обозначаван накратко $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, с моларна маса = 5800 g/mol и относителна плътност = 1.018 g/cm³ на фирма Aldrich като шаблон върху който посредством съкондензационни реакции се формира хибридна мрежа. За да се повиши размерът на порите допълнително е внесен ксилен $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ с моларна маса = 106.17 g/mol и относителна плътност =

0.86 g/cm³ на фирма Aldrich) като издуваща мицелите компонента. За подобряване от една страна на разтворимостта на P123 и от друга подредеността на порите се внася и неорганична сол, в случая KCl (на фирма Aldrich). За постигане на по-висока степен на хидролиза синтезите са проведени в кисела среда (36% HCl на фирма Promark Chemicals). Последователността на смесване на реагентите е представена на Фигура 1. Синтезираните гели се оставят да стареят в сушилня при 100°C до пълното им изсушаване.

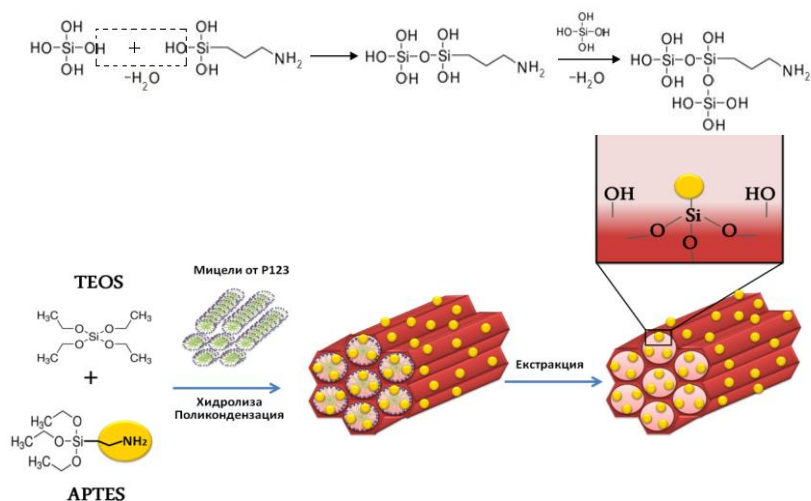


Фигура. 1. Схема за получаване на образци от системите BTPA-TEOS и APTES-TEOS.

Съкондензационните реакции и етапите на формиране на подредени мезопорести органо-неорганични хибридни материали са представени на Фигури 2 и 3.



Фигура 2. Етапи на формиране на подредени мезопорести органо-неорганични хибридни материали от система BTPA-TEOS.



Фигура 3. Етапи на формиране на подредени мезопорести органо-неорганични хибридни материали от система APTES-TEOS.

Съставите на синтезираните гели от системите ВТРА-TEOS и APTES-TEOS са представени съответно в Таблицы 1 и 2.

Таблица 1. Състави на гели от системата ВТРА-TEOS.

състав	P123 [g]	KCl [g]	H_2O [ml]	HCl [ml]			ксилен [ml]	TEOS [ml]	ВТРА [ml]	Мол. % TEOS:ВТРА
				2M	1M	0.18M				
B1	1.2	3.5	10	52	-	-	-	2.6	1.2	76:24
B2	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	1.2	76:24
B3	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	1.2	1.2	60:40
B4	1.2	--	10	52	-	-	2.6	2.6	7.8	33:67
B5	1.2	3.5	10	52	-	-	1.3	2.6	1.2	76:24
B6	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	3.9	50:50
B7	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	5.9	40:60
B8	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	7.8	33:67
B9	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	1.2	76:24
B10	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	3.9	50:50
B11	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	5.9	40:60
B12	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	7.8	33:67
B13	1.2	3.5	10	-	-	52	2.6	2.6	1.2	76:24
B14	1.2	3.5	10	-	-	52	2.6	2.6	3.9	50:50
B15	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	4.4	1.2	84:16
B16	1.2	3.5	10	52	-	-	--	2.6	7.8	33:67
B17	1.2	--	10	52	-	-	--	2.6	7.8	33:67

Таблица 2. Състави на гели от система APTES -TEOS.

състав	P123	KCl	H ₂ O	HCl [ml]			ксилен	TEOS	APTES	Мол.% TEOS:APTES
	[g]	[g]	[ml]	2M	1M	0.18M	[ml]	[ml]	[ml]	
A1	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	2.7	50:50
A2	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	4.0	40:60
A3	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	5.4	33:67
A4	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	2.6	7.8	26:74
A5	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	2.7	50:50
A6	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	4.0	40:60
A7	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	5.4	33:67
A8	1.2	3.5	10	-	52	-	2.6	2.6	7.8	26:74
A9	1.2	3.5	10	-	-	52	2.6	2.6	4.0	40:60
A10	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	1.2	2.7	32:68
A11	1.2	3.5	10	52	-	-	2.6	4.4	1.1	80:20
A12	1.2	3.5	10	52	-	-	-	2.6	2.7	50:50
A13	1.2	3.5	10	52	-	-	1.3	2.6	2.7	50:50
A14	1.2	3.5	10	52	-	-	-	4.4	1.1	80:20
A15	1.2	3.5	10	52	-	-	1.3	4.4	1.1	80:20
A16	1.2	3.5	10	52	-	-	-	2.6	7.8	26:74
A17	1.2	-	10	52	-	-	2.6	2.6	7.8	26:74
A18	1.2	-	10	52	-	-	-	2.6	7.8	26:74

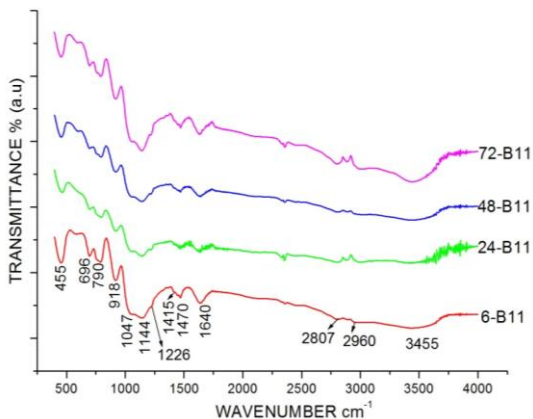
Използвани са следните техники за охарактеризиране на гелите: Инфрочервена спектроскопия - спектрите са заснети в трансмисионен режим на работа върху KBr дискове на MATTSON 7000 Spectrometer, работещ с 32 сканирания с обхват 4000-400 cm⁻¹ и резолюция 2 cm⁻¹; Елементен анализ проведен на Елементен анализатор Truspec 630-200-200 при температура на изгаряне 1075°C; Рентгеноструктурен анализ XRD (Rigaku/New X- Ray Diffractometer System “Geigetflex” D/Max- C Series), работещ с Cu-Kα лъчение с обхват 0.4-5.0 (2θ) и скорост на сканиране 0.01° 2θ/min; Азот адсорбционен-десорбционен (БЕТ) анализ за определяне на специфичната повърхност (BET-Analysis-Geminy 2370 V5.00), а разпределението на порите поразмер се изчислява по метода на Barrett-Joyner-Halenda (BJH) от десорбционните криви; Ядрено магнитен резонанс ²⁹Si solid- state NMR, спектрите са записани при 79.49 MHz върху (9.4 T) Bruker Avance 400 spectrometer. ²⁹Si magic angle spinning (MAS) NMR спектрите са

измерени с $40\text{ }\mu\text{s}$ ^1H 90° пулса, скорост на въртене 5 kHz и закъснение от 60 секунди. ^{13}C cross polarization (CP) MAS NMR спектрите са записани при 100.62 MHz , $4.0\text{ }\mu\text{s}$ ^1H 90° пулса, скорост на въртене 9.0 KHz и 5 секунди закъснение. Морфологията на гелите е изследвана със Сканиращ електронен микроскоп (Hitachi S- 4100) и Трансмисионен електронен микроскоп (JEOL 2100).

1. Определяне на оптималното време на екстракция на ПАВ (Плуроник P123).

За генериране на мезопори в материала е необходимо премахване на използвания като шаблон Плуроник P123, като за тази цел е използван екстракционният метод, ключов фактор при който е изборът на подходящ разтворител както и времето на екстракция на шаблона. Избрана бе смес за екстракция от 150 ml етанол и 1.7 ml 36% HCl в която 1g от проба B11 се накисва в разтвора и се поставя в сушилня при 50°C в течение съответно на 6 , 24 , 48 и 72 часа. Крайните гели са номерирани съответно като: 6B11, 24B11, 48B11 и 72B11. На фигура 4 е показан видът на ИЧ спектрите на образците след третирането. Пиковите появяващи се при 1220 cm^{-1} се отнасят до $\text{Si-CH}_2\text{-R}$ връзките, а пиковите при около 1414 и 1474 cm^{-1} са в резултат на C-N връзките от ВТРА или C-H връзките изграждащи както органичната мостова група, така и молекулата на използвания шаблон, а ивиците при 2807 и 2980 cm^{-1} са характерни за $-\text{CH}_2$ групите изграждащи както молекулата на P123 така и мостовата органична група от ВТРА. Известни промени в интензитета на характеристичните ивици за $-\text{CH}_2$ групите изграждащи молекулата на Плуроник P123 и мостовата органична група от ВТРА се наблюдават до обработка 24 часа. Може да се приеме, че това време на обработка на гелите е достатъчно за отстраняване на шаблона. Интересно е да се отбележи също, че органичната мостова аминоксислова група присъства в ИЧ спектрите на гелите и след 72 часово третиране т.е тази група остава стабилна и след по-продължителна екстракция.

Близките стойности на отчетените от елементния анализ (таблица 3) въглерод и азот спрямо теоритично изчислените количества внесени с ВТРА са близки, което е още едно доказателство за запазване на органичната мостова amino група от прекурсора и след процесите на съкондензация и екстракция.



Фигура 4. ИЧ спектри на състав B11 екстрахиран съответно за 6, 24, 48 и 72 часа.

Таблица 3. Резултати от проведения елементен анализ на проба B11 на киснатата за 6, 24, 48 и 72 часа.

проба	Маса [mg]	% C	%C Внесени с ВТРА	% H	%H Внесени с ВТРА	% N	% N Внесени с ВТРА
6-B11	1.05	24.27	23.61	6.06	2.29	4.45	4.58
24-B11	1.16	23.68		6.18		4.30	
48-B11	1.04	24.07		6.01		4.41	
72-B11	0.95	24.16		5.97		4.47	

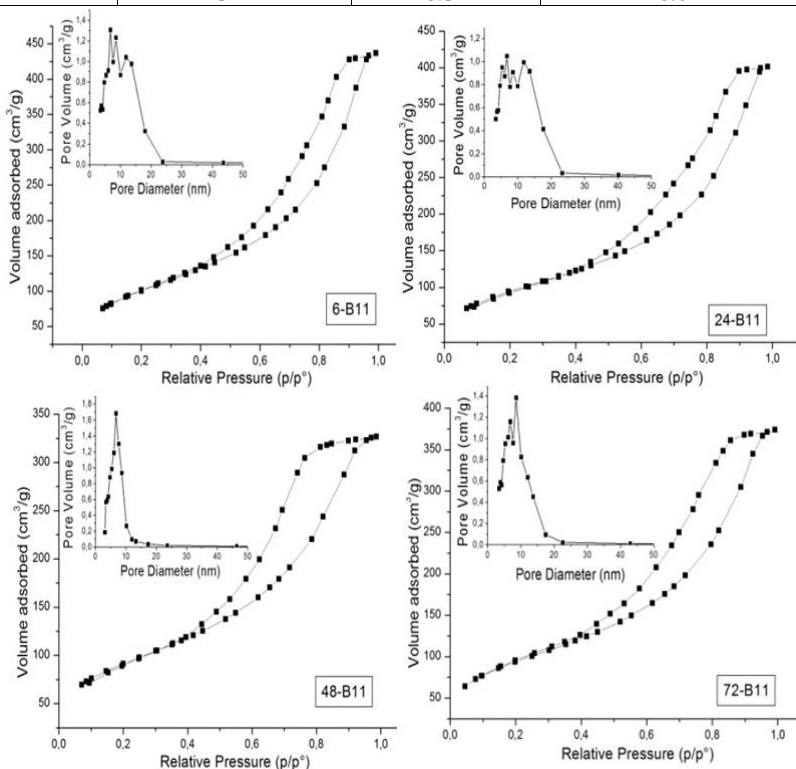
Влиянието на времето на наkisване върху измененията в специфичната повърхност, размера и разпределението на порите по данни от БЕТ анализа е показано в таблица 4 и Фигура 5.

Наблюдава се промяна в тези параметри в много тесни граници. Диаметърът на порите е над 2 nm, варира от 6.0 до 7.1 nm, което показва запазване на мезопорестия характер на образците. Азот адсорбционно-десорбционните изотерми могат да се отнасят към Тип IV типичен за мезопорестите материали. Формираните хистерезисни

примки са от тип H1 характерен за материали с цилиндрични по форма пори и близко разпределение на порите по размер (от 5 до 18nm). С повишаване времето на наkisване ширината на пиковите намалява, което предполага по-висока степен на подреденост на порите в крайната хибридна пореста структура.

Таблица 4. Резултати от проведения БЕТ анализ на проба B11 наkisвана за различна продължителност от време.

проба	Свободна повърхност [m ² /g]	Обем на порите [cm ³ /g]	Диаметър на порите [nm]
6-B11	372	0.66	7.1
24-B11	348	0.62	7.0
48-B11	338	0.50	6.0
72-B11	344	0.57	6.6



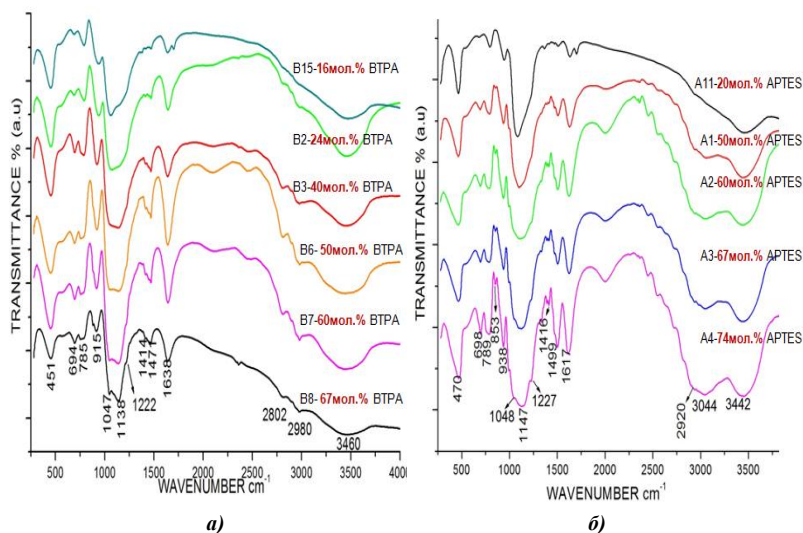
Фигура 5. Разпределение на порите по размер и азот адсорбционни-десорбционни изотерми на образци 6B11, 24B11, 48B11 и 72B11.

Накрая обобщавайки резултатите от проведените ИЧ, БЕТ и елементарен анализ можем да кажем, че минималното време на екстракция е шест часа, при по-продължително време настъпват несъществени изменения в стойностите на текстуралните параметри.

2. Влияние на съотношението ВТРА(APTES)/TEOS върху структурата и морфологията на хибридните гели.

На фигура 6 са представени за сравнение ИЧ спектрите на синтезираните гели. Върху тях се наблюдава ивица при около 695 cm^{-1} характерна за Si-C връзките и C-N-C връзките от мостовата група на ВТРА и АРТЕС прекурсора, както и ивица около 1220 cm^{-1} характерна за Si-CH₂-R връзките. В спектъра на гелите от система АРТЕС-TEOS (Фигура 6 б) ивицата при 850 cm^{-1} характерна за първичен алифатен амин нараства по интензитет с нарастване количеството на АРТЕС в състава. Появата на изброените по-горе ивици е косвено доказателство за запазването на органичната група по време на съкондензацията, а повишаването на интензитета им е доказателство за протеклите съкондензационни реакции. При повишаване количеството на органосъдържащия прекурсор в съставите ивицата характерна за Si-OH групите ($915\text{--}940\text{ cm}^{-1}$) понижава интензитета си, което е още едно доказателство за по-пълно протичане на кондензационните реакции.

Други наблюдавани ивици в ИЧ спектрите са тези при 453 cm^{-1} , $1050\text{--}1144\text{ cm}^{-1}$ типични за Si-O-Si връзките, както и ивици при 1414 и 1474 cm^{-1} характерни за C-H или C-N връзките изграждащи органичната група от прекурсорите ВТРА и АРТЕС. Ивици при около 1640 и 3450 cm^{-1} характерни за физически свързаната вода в гелните материали, или за присъствието на N-H връзки от ВТРА или АРТЕС.

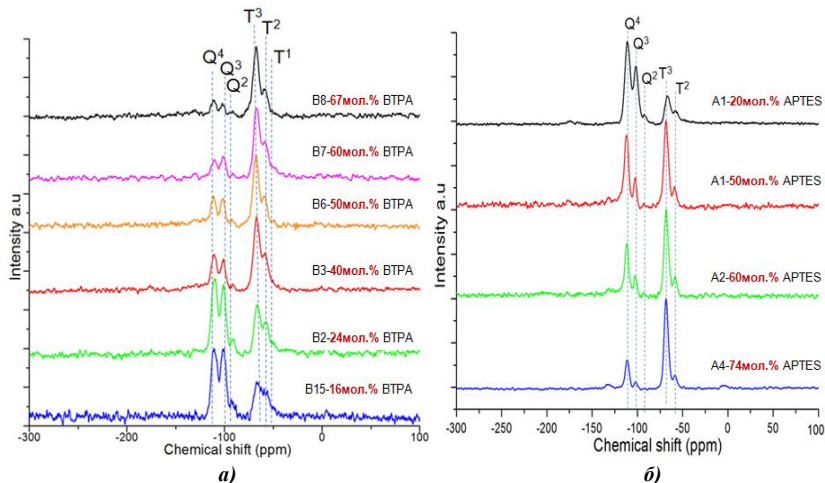


Фигура 6. ИЧ спектри на гелни материали синтезирани с различни съотношения силескиоксан-тетраалкоксилан: а) *BTPA-TEOS*, б) *APTES-TEOS*.

Структурата на крайните хибридни гели бе изследвана с помощта на ^{29}Si MAS NMR (Фигура. 7) и ^{13}C CP MAS NMR спектроскопия (Фигура 8).

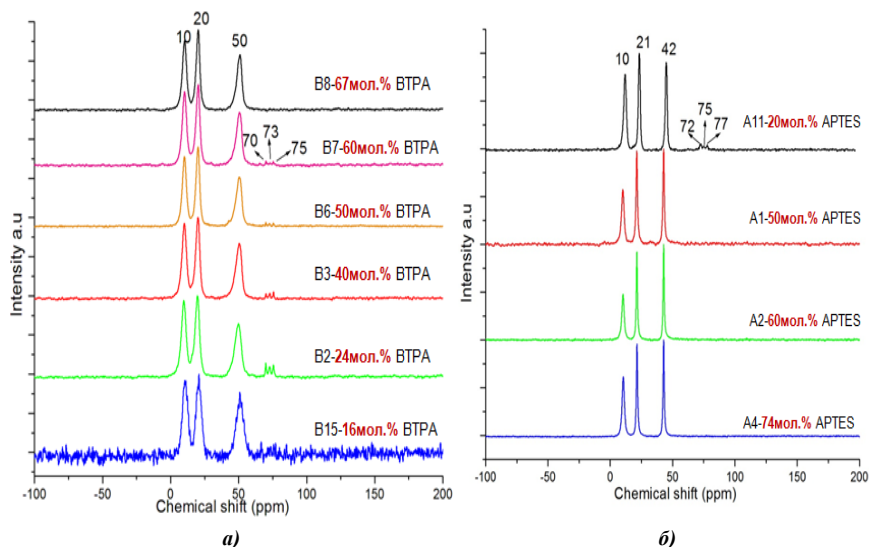
В спектрите (Фигура 7 а и б) присъстват резонансни пикове: при -110, -101 и -92ppm означени съответно като $\text{Q}^4[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, $\text{Q}^3[(\text{OH})\text{Si}(\text{OSi})_3]$ и $\text{Q}^2[(\text{OH})_2\text{Si}(\text{OSi})_2]$ и други три при около -66, -57 и -50 ppm означени съответно като $\text{T}^3[(\text{SiO})_3\text{SiC}]$, $\text{T}^2[(\text{SiO})_2(\text{OH})\text{SiC}]$ и $\text{T}^1[(\text{SiO})(\text{OH})_2\text{SiC}]$. Появата на Т пиковите е доказателство за запазване на органичните единици в крайната структура на гелните материали след съкондензацията и екстракцията на шаблона, което по категоричен начин ги класифицира като органо-неорганични хибридни материали от Клас II. Интензитетът на Т пиковите плавно нараства с повишаване съдържанието на силескиоксания прекурсор което е доказателство за протеклите съкондензационни реакции при високите концентрации на силескиоксанныте прекурсори BTPA и APTES. T^2 , T^1 , Q^3 , Q^2 и Q^1 пиковите показващи присъствието на Si-OH групи понижават

интензитета си с повишаване концентрацията на силсескиоксана което е доказателство за по-високата степен на кондензация и омрежване в крайните гелни материали.



Фигура 7. ^{29}Si CP MAS NMR спектри на гелни материали синтезирани с различни съотношения силсескиоксан-тетраалкоксилан: а) BTPA-TEOS, б) APTES-TEOS.

Върху ^{13}C CP MAS NMR спектрите (Фигура 8 а) присъстват пикове при 10, 20 и 50 ppm характерни за въглеродните атоми от мостовата органична група на BTPA прекурсора съответно в посока от Si към $-\text{NH}-$ групата ($\equiv\text{Si}-\text{C}^{10\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{20\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{50\text{ppm}}\text{H}_2-\text{NH}-\text{C}^{50\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{20\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{10\text{ppm}}\text{H}_2-\text{Si}\equiv$). Върху спектрите на гелите с участие на APTES (Фигура 8 б) пиковете при 10, 21 и 42 ppm са характерни за въглеродните атоми от органичната група на APTES прекурсора съответно в посока от Si към $-\text{NH}_2$ групата ($\equiv\text{Si}-\text{C}^{10\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{20\text{ppm}}\text{H}_2-\text{C}^{42\text{ppm}}\text{H}_2-\text{NH}_2$). Появата на тези пикове по категоричен начин доказва запазване цялостта на органичната група при синтеза на гелите и екстракцията на използвания шаблон. Присъствието на много слаби пикове от 70 до 77 ppm характерни за въглеродните атоми от молекулата на използвания шаблон Плурионик Р123, показва наличие на остатъчни количества от него в порите на материалите.



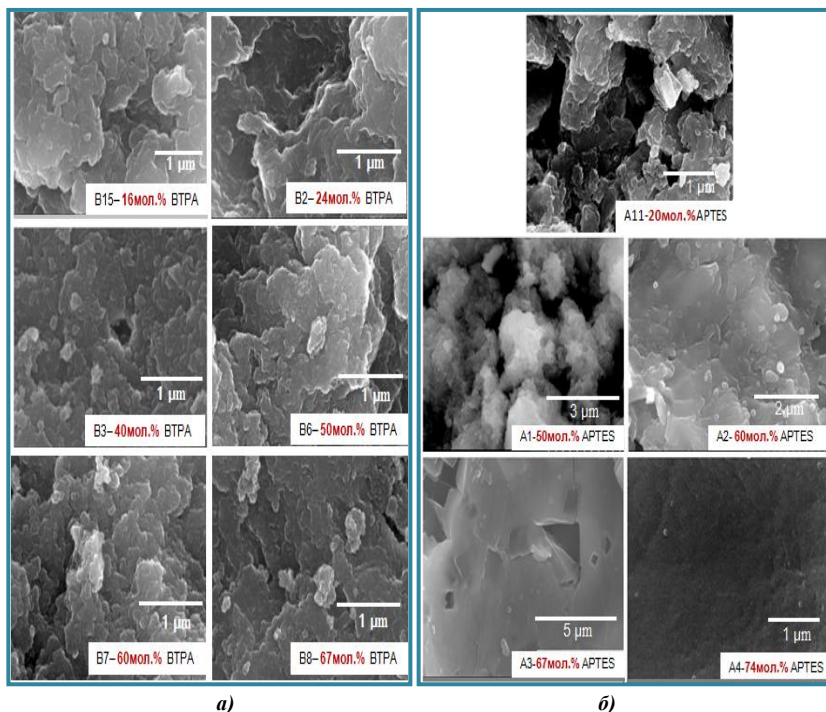
Фигура 8. ^{13}C CP MAS NMR спектри на гелни материали синтезирани с различни съотношения силсескиоксан-тетраалкоксилан: а) BTPA-TEOS, б) APTES-TEOS.

Тъй като проведения ^{13}C CP MAS NMR и ИЧ анализът показаха присъствие на остатъчни количества от ПАВ в материала, то елементния анализ не би могъл да ни даде точни данни относно общото съдържание на C, H и N в крайните материали. Независимо от това резултатите посочени в таблица 5 показват тенденция към повишаване съдържанието на азота с увеличаване количеството на внесен амин-функционализиран силсескиоксан в съставите, което още веднъж потвърждава запазването на амин-функционализираната органична група след съкондензацията, въз основа на което можем категорично да твърдим, че синтезираните гели са амин-функционализирани органо-неорганични хибридни материали.

Измененията в морфологията на гелите в зависимост от вида и количеството на силсескиоксана (BTPA и APTES) (Фигура 9) показват хомогенна структура, доказателство за успешното протичане на съкондензационните реакции.

Таблица 5. Резултати от проведения елементарен анализ на гелни материали синтезирани с различни съотношения силескиоксан-тетраалкоксилан.

проба	Маса [mg]	%N	% N Внесени с АPTES или ВTPA	ВTPA [mol%]	АPTES [mol%]
B2	1.15	2.50	2.59	24	-
B6	1.20	3.01	4.16	50	-
B7	1.32	4.27	4.58	60	-
B8	1.17	4.43	4.81	67	-
A1	1.65	4.94	6.15	-	50
A2	1.36	6.55	7.10	-	60
A3	1.57	6.88	7.74	-	67
A4	1.70	6.49	8.39	-	74



Фигура 9. СЕМ изображения на гелни материали синтезирани с различни количества силескиоксан: а) система ВTPA-TEOS, б) система АPTES-TEOS.

С повишаване количеството на силескиоксания прекурсор повърхността се изменя от сравнително гладка към такава с ясно

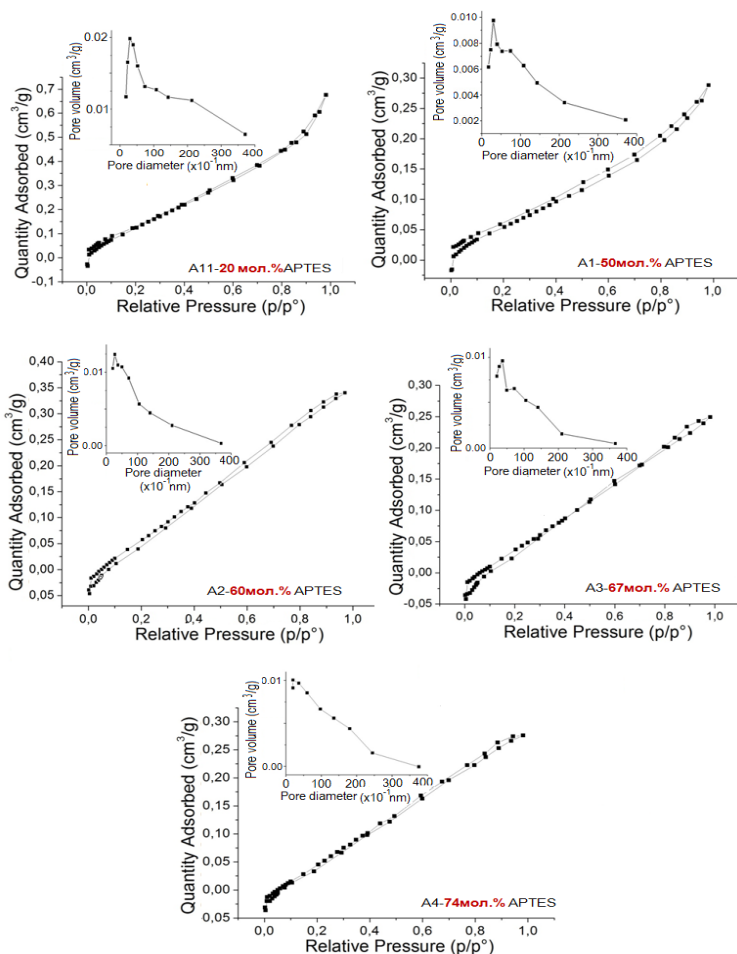
оформени частици, резултат от каталитичния ефект на amino групата от прекурсора влияеща върху механизма на протичане на кондензационните реакции- от киселинен към алкален.

С цел определяне на специфичната повърхност, размерът на порите и обемът им в синтезираните органо-неорганични хибридни гелни материали е проведен азот адсорбционен-десорбционен анализ, резултатите от който са представени в таблици 6 и 7 и Фигури 10 и 11.

Размерът на порите е над 2 nm което според IUPAC класификацията ги определя като мезопорести материали. Видът на азот адсорбционно-десорбционните изотерми на гелите според същата класификация с участието на APTES (Фигура 10) е от смесен Тип II и Тип IV, и хистерезисни примки от тип H4, характерен за пори наподобяващи цепнатини. С повишаване количеството на APTES стойностите на текстуралните параметри се понижават, а пика формиран от кривата на разпределение на порите по размер се уширява което е доказателство за влошаване подредеността на порите в гелните материали с негово участие.

Таблица 6. Текстурални параметри на синтезираните амин- функционализирани органо-неорганични гели от системата APTES-TEOS.

проба	APTES [mol%]	Свободна повърхност [m ² /g]	Обем на порите [cm ³ /g]	Диаметър на порите [nm]
A11	20	207.45	0.0205	5.6
A1	50	16.52	0.001	5.7
A2	60	9.05	0.011	4.4
A3	67	9.93	0.008	4.2
A4	74	9.89	0.007	4.0

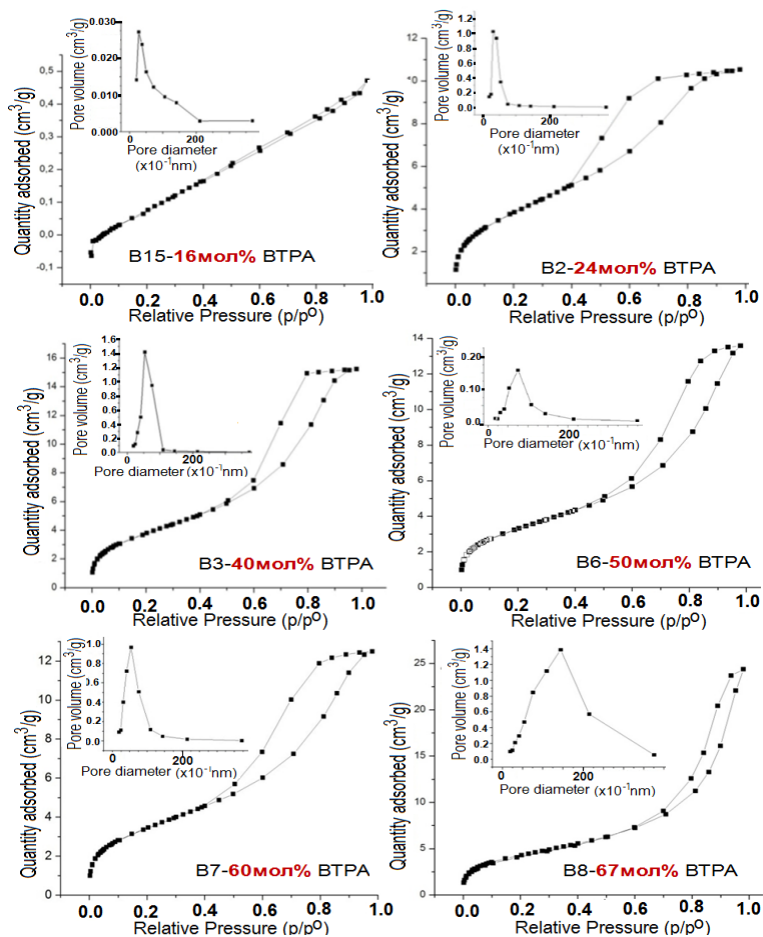


Фигура 10. Азот адсорбционни – десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали синтезирани с различни съотношения APTES-TEOS.

При съставите с участие на мостови аминфункционализиран силесескиоксан (ВТРА) се наблюдава обратната тенденция: с повишаване на количеството му стойностите на текстуралните параметри нарастват (Таблица 7). Азот адсорбционно-десорбционните изотерми на гелите са от Тип IV, а хистерезисните примки са от тип H1, характерен за цилиндрични по форма пори (Фигура 11).

Таблица 7. Текстурални параметри на синтезираните амин-функционализирани оргоано-неорганични гели от системата BTPA-TEOS.

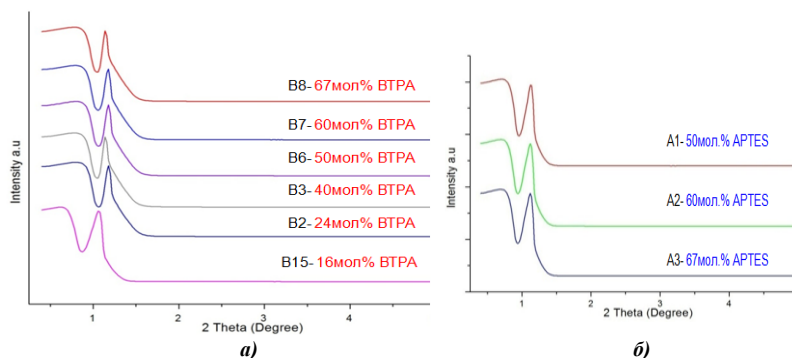
проба	BTPA [mol%]	Свободна повърхност [m^2/g]	Обем на порите [cm^3/g]	Диаметър на порите [nm]
B15	16	13.25	0.014	4.6
B2	24	306.96	0.329	3.6
B3	40	305.73	0.497	5.1
B6	50	267.37	0.4388	5.8
B7	60	277.74	0.4384	5.2
B8	67	347.06	0.8026	8.7



Фигура 11. Азот адсорбционни – десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали синтезирани с различни съотношения BTPA-TEOS.

Кривите на разпределение на порите по размер формират тесен симетричен пик при участие на ВТРА от 24 до 60 мол.%, което е доказателство за формиране на подредена порестост до съдържание 60 мол.%, над това количество пикът се уширява което е индикация за влошаване на подредеността.

За допълнително потвърждаване присъствието на подреденост на порите в хибридните гели от двете системи е проведен и рентгеноструктурен анализ при малките ъгли от 0.4 до 5.0 (2θ) (Фигури 12). Видно е, че по-благоприятно влияние върху подредеността на порите оказва мостовия аминфункционализиран силескиоксан ВТРА дори до съдържание 60–67 мол.%. Пиковите са остри и симетрични. Такъв характер на кривите в литературата се приема за доказателство за присъствие на подредена порестост.

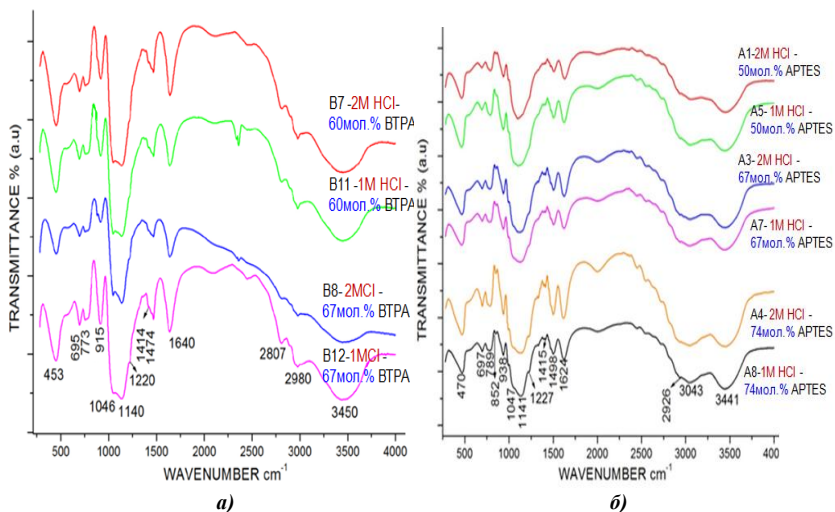


Фигура 12. Дифрактограми на гелни материали синтезирани с различни съотношения силескиоксан-тетраалкоксилан: а) ВТРА-TEOS, б) АPTES-TEOS

3. Влияние на моларността на HCl върху структурата и морфологията.

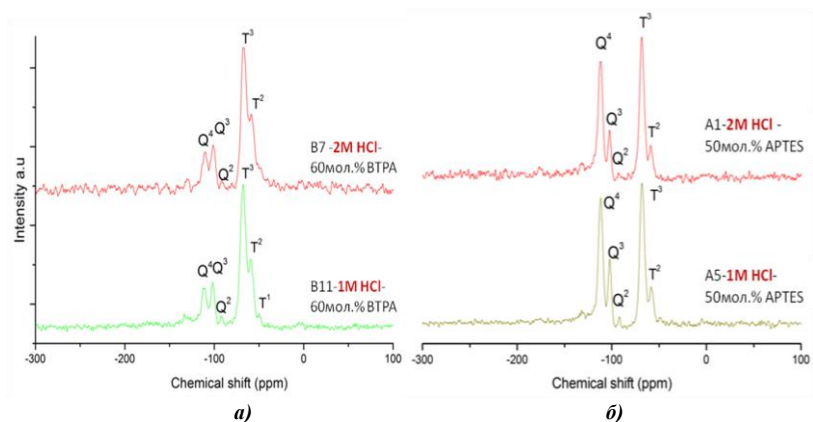
Видът на ИЧ спектрите (фигура 13 а и б) е аналогичен с дискутирания в предишния етап от експерименталната работа. За нас интерес представлява наблюдаваното изменение в интензитета на ивицата при около $915\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ характерна за Si-OH групите, свързана със степента на протичане на съкондензационните реакции. Тази

ивица е по-ниска по интензитет при участие на 2М НСl в сравнение с 1М НСl което показва по-висока степен на съкондензация и омрежване.



Фигура 13. ИЧ спектри на гелни материали синтезирани с различна мларност на HCl: а) BTPA-TEOS, б) APTES-TEOS.

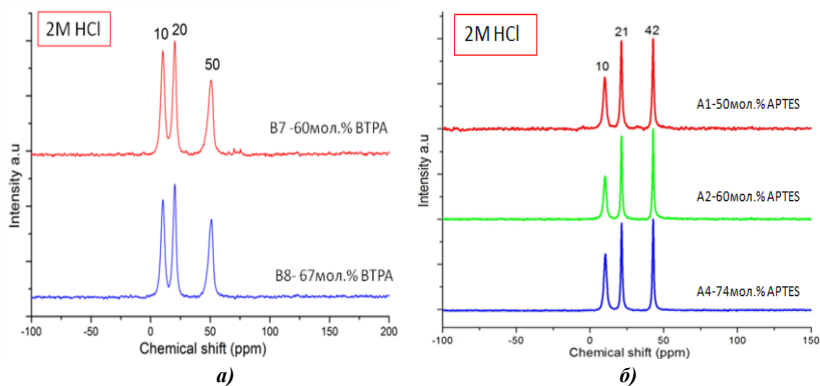
Резултатите от проведената ИЧ спектроскопия бяха потвърдени от данните на ^{29}Si MAS NMR и ^{13}C CP MAS NMR анализите (Фигура 14 и 15). В ^{29}Si MAS NMR спектрите присъстват Q^4 , Q^3 , Q^2 , T^3 , T^2 и T^1 характерни за тетраалкоксилана и силсескиоксания прекурсор след хидролизно-кондензационните процеси. Присъствието на Т пиковите потвърждава запазването на Si-C връзките при синтез с 1М и 2М НСl, потвърждаващо резултатите от проведения ИЧ анализ. В ^{29}Si MAS NMR спектъра на състав B1 от система BTPA-TEOS (фигура 14 а) T^1 пикът е по-отчетлив спрямо този на B7. При сравнително разглеждане на спектрите на A1 и A5 от система APTES-TEOS (фигура 14 б) Q^2 пикът за A5 е по-интензивен спрямо този на A1. Резултатите от ^{29}Si MAS NMR анализа по категоричен начин потвърждават тези от проведената ИЧ спектроскопия.



Фигура 14. ^{29}Si MAS NMR спектри на гелни материали синтезирани с различни мларност на HCl: а) BTBA-TEOS, б) APTES-TEOS.

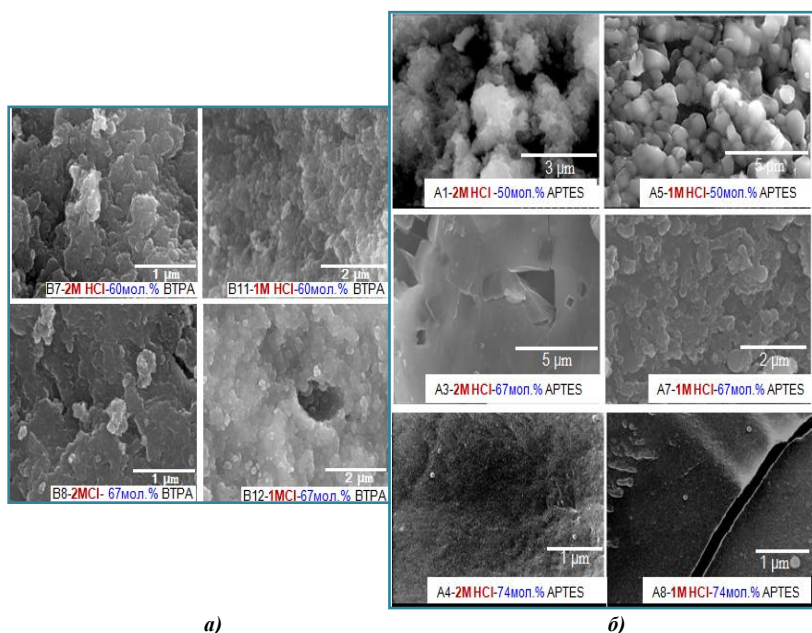
Когато химичните реакции протичат в 2M HCl ивиците при T^1 единиците отсъстват, а Q^2 са с по-слаб интензитет, а с най-висок такъв са ивиците за Q^3 , Q^4 и T^3 .

Във ^{13}C CP MAS NMR спектрите (Фигура 15 а и б) присъстват характеристичните пикове за въглеродните атоми от органофункционалната група на силсескиоксания прекурсор, което категорично потвърждава запазване цялостта на органичната група при синтеза с 2M HCl.



Фигура 15. ^{13}C CP MAS NMR спектри на гелни материали от системите: а) BTBA-TEOS, б) APTES-TEOS синтезирани с 2M HCl.

СЕМ изображенията на гелните материали (Фигура 16 а и б) от системите показват хомогенна структура, като с понижаване на моларността на HCl морфологията се изменя към по-добре изразена частичкоподобна структура при високи концентрации на ВТРА и APTES.

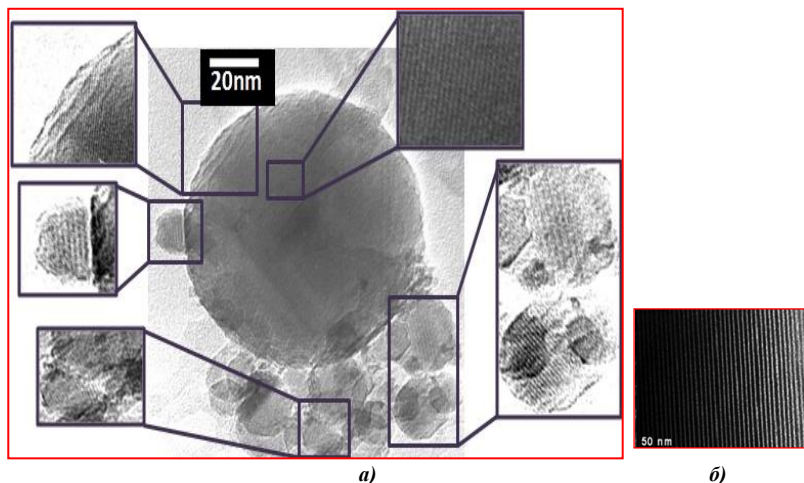


Фигура 16. СЕМ изображения на гелни материали синтезирани с различни моларност на HCl: а) ВТРА-TEOS, б) APTES-TEOS.

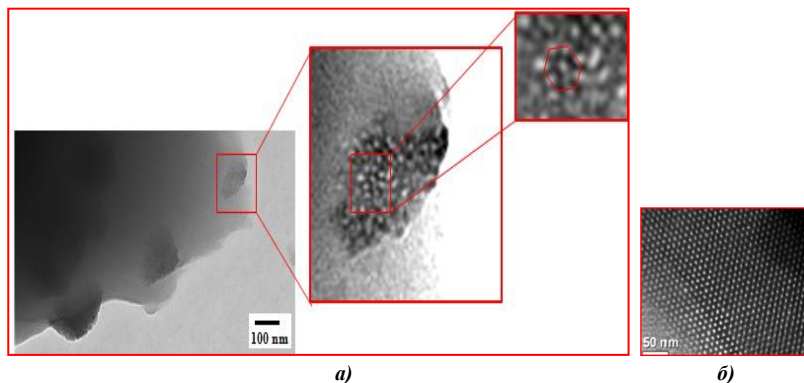
Допълнително проведения БЕТ анализ на същите образци показва, че моларността оказва несъществени изменения върху текстуралните характеристики на гелите. Запазва се видът на азот адсорбционно-десорбционните изотерми и типа на хистерезисните примки, което показва отсъствие на изменения във формата на порите.

На съставите показали най-добри структурни и текстурни характеристики от двете системи е проведена Трансмисионна електронна микроскопия (Фигури 17 и 18). TEM изображението на

Фигура 17 показва ясно изразени успоредни порни канали доказателство за подреденост на цилиндрични по форма пори при високи концентрации на мостови силсескиоксан (ВТРА), докато подреденост на порите, но не в целия обем на материала, а само в определени участъци се наблюдава в случая на синтез на гели със силсескиоксан с крайна оргонофункционална група (Фигура 18).



Фигура 17. ТЕМ изображение на: а) състав В11 синтезиран с 60мол.% ВТРА и 1М HCl, б) литературни данни.



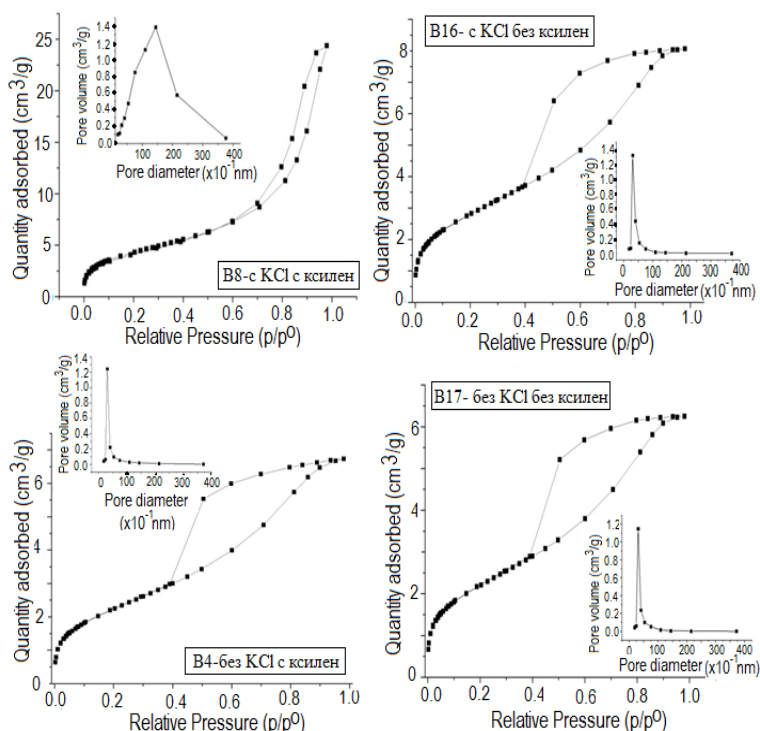
Фигура 18. ТЕМ изображение на: а) състав А2 синтезиран с 60мол.% АРТЕS и 2М HCl, б) литературни данни.

4. Влияние на добавките от KCl и ксилен върху морфологията на гелите.

За да се проследи влиянието на добавките върху морфологията на гелите бяха синтезирани допълнително няколко състава: без участие на KCl и ксилен, само с KCl, само с ксилен и с KCl и ксилен. Данните от БЕТ анализа (Фигури 19 и 20 и Таблицы 8 и 9) показаха, че ако съкондензацията протича с участие на мостови оргонофункционализиран силсескиоксанов прекурсор (ВТРА) стойностите на текстуралните характеристики се променят като най-високи стойности на свободната повърхност, обем и размер на порите се наблюдава ако в състава участват едновременно добавките от KCl и ксилен (състав В8 от Таблица 8). В този случай се наблюдава изменение във формата на порите доказателство за което е изменението на типа на хистерезисната примка от тип Н1 характерен за цилиндрични по форма пори в Н2 характерен за пори с формата на бутилка (Фигура 19).

Таблица 8. Текстурални параметри на амин-функционализирани оргоно-неоргоанични гели от система ВТРА-TEOS синтезирани с и без добавки.

проба	Свободна повърхност m^2/g	Обем на порите cm^3/g	Диаметър на порите nm
B8	347.06	0.8026	8.66
B16	225.70	0.2611	3.43
B4	180.20	0.2219	3.42
B17	176.96	0.2034	3.38



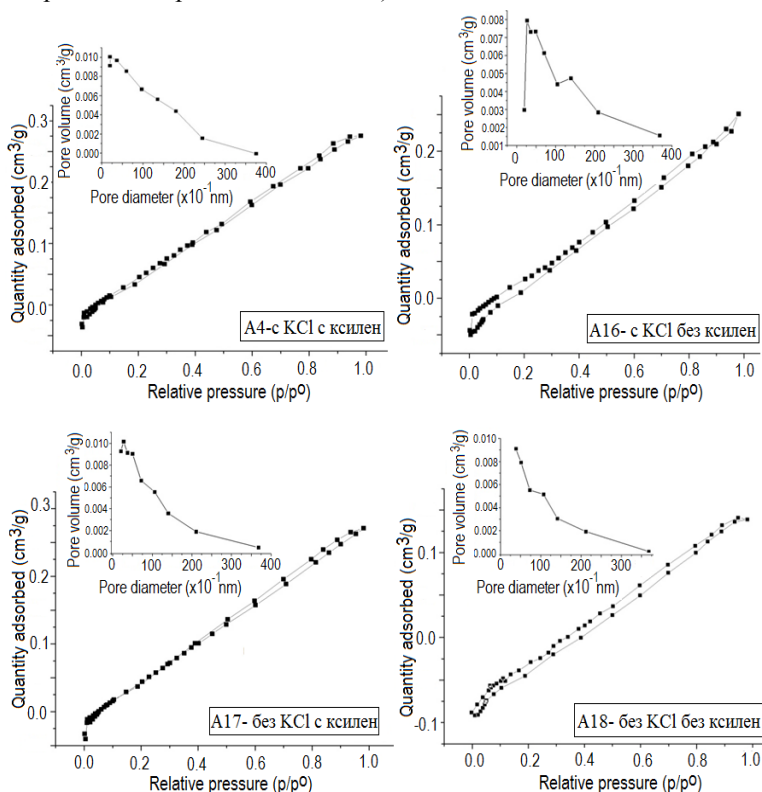
Фигура 19. Азот адсорбционни – десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали от система ВТРА -TEOS синтезирани с и без добавки.

Що се отнася до системата APTES-TEOS влиянието на добавките е много слабо изразено. Изменения в стойностите на текстуралните характеристики не се наблюдават (Таблица 9), морфологията на повърхността на гелите е сравнително гладка (Фигура 21 б).

Таблица 9. Текстурални параметри на амин- функционализирани органо-неоранични гели от система APTES-TEOS синтезирани с и без добавки.

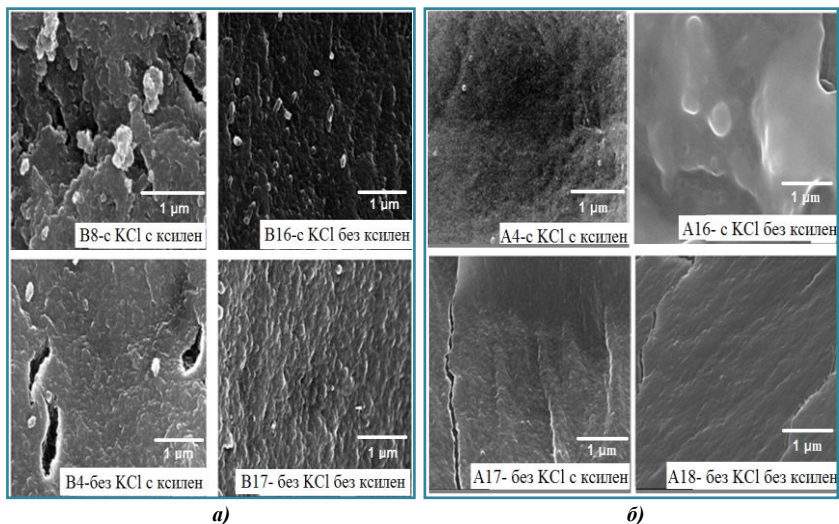
проба	Свободна повърхност [m ² /g]	Обем на порите [cm ³ /g]	Диаметър на порите [nm]
A4	9.89	0.007	4.0
A16	10.09	0.008	4.7
A17	10.14	0.008	4.2
A18	5.28	0.005	6.7

Изменения в типа на азот адсорбционно – десорбционните изотерми и типа на хистерзисната примка се запазва (Фигура 20) (азот адсорбционно – десорбционните изотерми от смесен тип IV и II и хистерзисната примка е от тип H4).



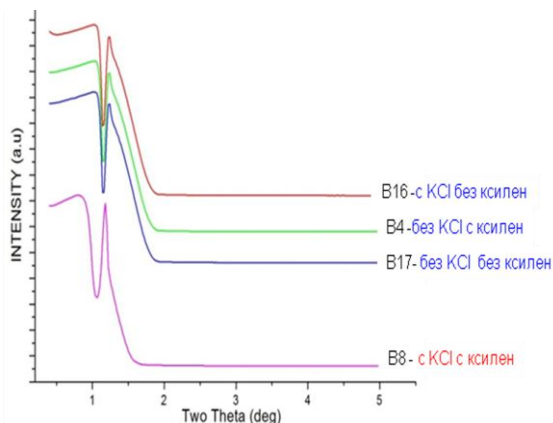
Фигура 20. Азот адсорбционни – десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали от система APTEs - TEOS синтезирани с и без добавки.

СЕМ изображенията на същите състави (Фигура 21) също потвърждават положителното влияние на добавките върху морфологията. При състав В8 (с KCl и ксилен) се наблюдава най-рехавя структура.



Фигура 21. СЕМ изображения на гелни материали синтезирани с и без добавки: а) система BTPA-TEOS, б) система APTES-TEOS.

За да се проследи влиянието на добавките върху подредеността на порите в хибридните материали от система BTPA-TEOS е проведен Рентгеноструктурен анализ (Фигура 22).



Фигура 22. Рентгеноструктурен анализ на гели от система BTPA-TEOS синтезирани с и без добавки.

Отсъствието на KCl, ксилен или и на двете добавки едновременно води до уширяване на пика от XRD в основата му, което предполага формирането на по-неподредени порни структури. Най-висока степен на подреденост се постига при едновременно участие на ксилен и KCl.

Последният фактор който би могъл да окаже влияние върху морфологията и текстуралните характеристики на гелите е количеството на внесения ксилен при синтеза. За целта са синтезирани няколко състава (таблица 10). Изменения в стойностите на текстуралните параметри и вида на азот адсорбционно – десорбционните изотерми в зависимост от вида на силескиоксана са показани в Таблица 10 и Фигури 23 и 24.

Видно е, че количеството на ксилена слабо влияе върху тези параметри (свободна повърхност, обем, размер, форма и разпределение на порите).

Таблица 10. Текстурални параметри на амин-функционализирани органо-неорганични гели синтезирани с различни количества ксилен.

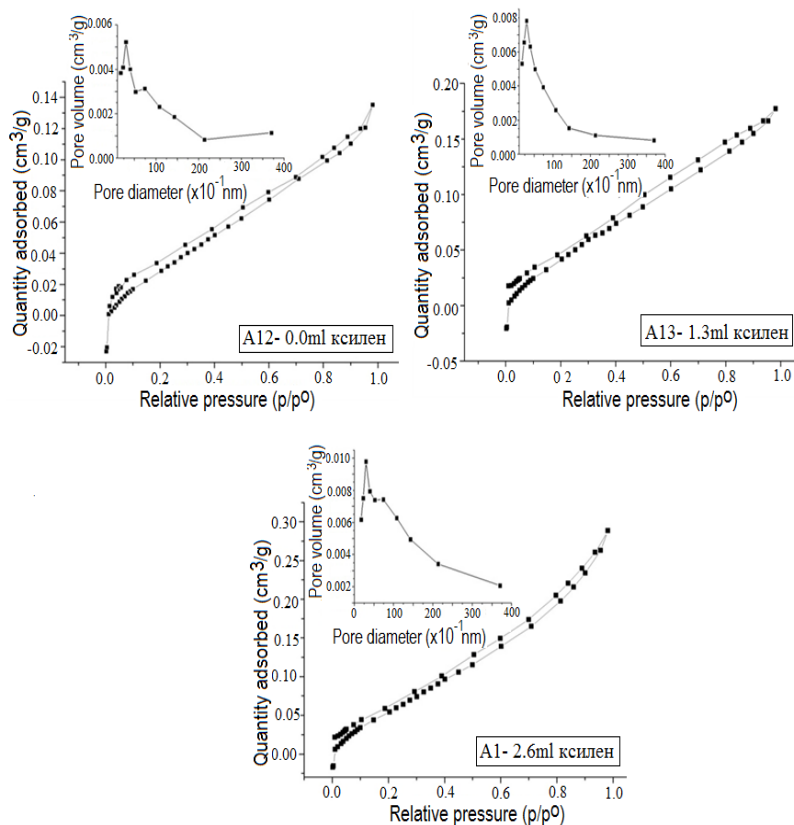
проба	Ксилен [ml]	Свободна повърхност [m ² /g]	Обем на порите [cm ³ /g]	Диаметър на порите [nm]
A12	0	18.87	0.0043	4.3
A13	1.3	17.10	0.0057	3.8
A1	2.6	16.52	0.001	5.7
B1	0	250.10	0.322	4.3
B5	1.3	285.72	0.347	3.8
B2	2.6	306.96	0.329	3.6

Обобщавайки изследванията относно влиянието на добавките от KCl, ксилен и неговото количество в състава в зависимост от вида на прекурсора и концентрацията в състава може да бъде направено обобщението:

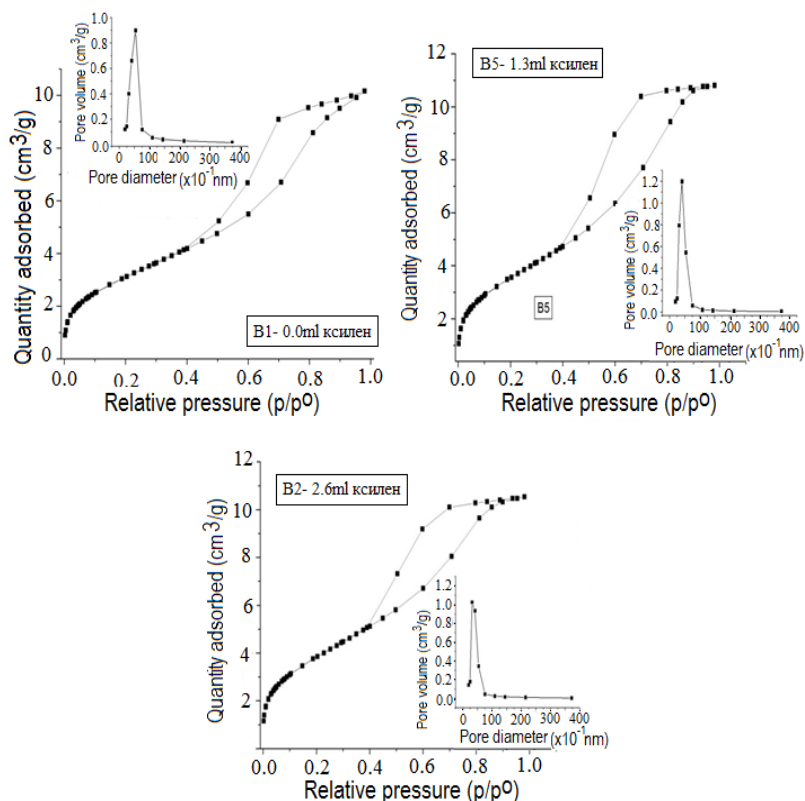
➤ С участието на мостови органофункционализиран прекурсор (ВТРА) те оказват влияние върху съкондензацията с TEOS, благоприятстват формирането на по-подредени порести структури, повишават стойностите на свободната повърхност, обем, размер и

форма на порите.

➤ С участие на немостави силсескиоксанов прекурсор (APTES) те не оказват влияние както върху съкондензацията, така и върху стойностите на споменатите текстурални характеристики.



Фигура 23. Азот адсорбционни – десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали от система APTES-TEOS синтезирани с различни количества ксилен.



Фигура 24. Азот адсорбционни –десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер в хибридни гелни материали от система ВТРА -TEOS синтезирани с различни количества ксилен.

5. Изследвания върху възможността за приложение на синтезираните материали като адсорбенти.

5.1. Адсорбция на Hg(II) йони.

На основата на направените заключения от проведените експериментални изследвания беше доказано, че състави от системата ВТРА-TEOS (проби от B9 до B12) показват най-добри стойности на текстуралните характеристики (обобщени в Таблица 11), най-добра подреденост на порите, най-голямо количество от

органофункционални единици като сорбционни центрове, което предполага и проява на добри сорбционни свойства. Тези състави по-нататък бяха експериментирани по отношение изучаване на адсорбционните им отнасяния спрямо Hg(II) йони в кисела среда (pH=2), в статичен режим. Експериментите са проведени в ИОНХ (БАН), лаборатории по "Повърхности на дисперсни материали" и "Аналитична химия". Концентрацията на изследваните йони е определена с помощта на пламъкова атомноадсорбционна спектроскопия (АА-спектроскопия) изпълнена на Рye Unicam SP 192.

Изследван е адсорбционният капацитет на гелите от В9 до В12. За целта в ерленмайерова колба от 50 ml със запушалка се претеглят 0.1 g от стрития адсорбент. Добавят се 10 ml от разтвора на Hg(II) йони, с концентрация 2000 mg/l и pH=2. Суспензията се разбърква при 25°C за 24 часа на клатачна машина. След което адсорбентите се отстраняват чрез филтруване. Резултатите от проведения адсорбционен анализ са представени в Таблица 11.

Таблица 11. Обобщени резултати от проведения БЕТ, елементарен анализ и адсорбционните изследвания на гелите от В9 до В12 синтезирани с различни количества от ВТРА прекурсора.

Сигна- тура	ВТРА [ml]	% N	Свободна повърхност [m ² /g]	Обем на порите [cm ³ /g]	Диаметър на порите [nm]	Количество адсорбирано вещество (Hg(II)) [mg/g]
B9	1.2	1.90	156.60	0.108	3.10	65.40
B10	3.9	3.08	275.49	0.311	3.84	94.50
B11	5.9	4.27	295.09	0.477	5.89	178.70
B12	7.8	4.30	281.62	0.404	4.95	171.58

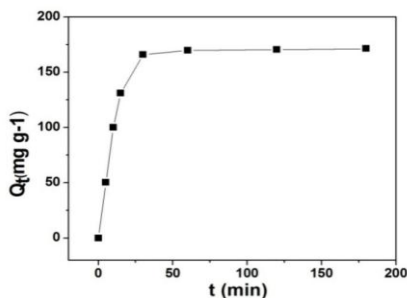
Процентът на адсорбция (%) и количеството Hg(II) йони адсорбирани при равновесие (Q_e , mg/g) се изчислява по следните формули:

$$(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

където C_0 и C_e са началната и равновесната концентрация на металните йони (mg/l), V е обемът на разтвора (l) и m е масата на адсорбента (mg).

Ако се съпоставят получените резултати от проведеното адсорбционно изследване се вижда, че влияние върху адсорбционния капацитет оказва количеството на аминфункционализираните органични групи в структурата на крайните гели, както и морфологичните им особености. С нарастване на свободната повърхност, размерът, обемът на порите, както и количеството на внесения азот и адсорбционния капацитет на гелите расте. Състав B11 показва най-високи стойности на адсорбирани Hg(II) йони, поради което бе и по-подробно изучен.

Оптималното време за установяване на адсорбционното равновесие между изследвания образец и металните йони също е определено по опитен път. За целта е изследвана зависимостта на йонната адсорбция от времето. Изследвана е кинетиката на адсорбцията на Hg(II) йони върху материала B11 за време 5 мин, 10 мин, 15 мин, 30 мин, 1 ч и 3 ч, като концентрацията на Hg(II) йони в изходния разтвор е 1800 mg/l и рН на разтвора 2.0. Получените резултати са представени на Фигура 25. Където Q_t (mg/g) е количеството Hg(II) йони адсорбирано за дадено време.



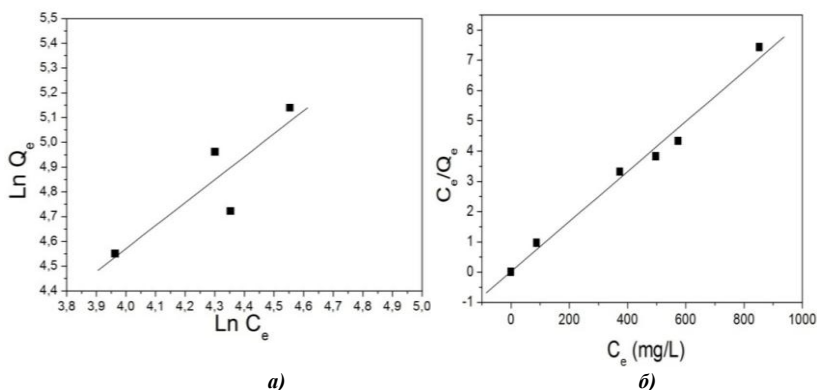
Фигура 25. Изследване на кинетиката на адсорбцията на Hg(II) йони върху материала B11.

От фигурата се вижда, че при адсорбцията на Hg(II) йони върху материала B11 адсорбционното равновесие се установява около 30-та минута. Ето защо всички по-нататъчни адсорбционни изследвания са съобразени с тези предварителни опити и са проведени за време 1 час,

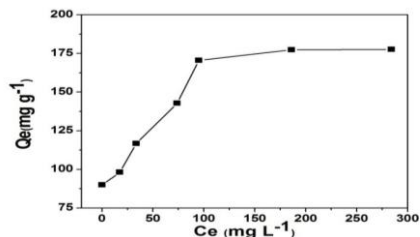
с цел осигуряване на достатъчно дълго време за установяване на адсорбционно равновесие.

Изследвана е и зависимостта на количеството адсорбирани йони при промяна на изходната концентрация на Hg(II) в интервала от 500 mg/l до 2000 mg/l. Опитите са проведени само в кисела среда, за да се предотврати образуването на утайка. Резултатите показват, че с увеличаване на изходната концентрация на живачните йони в разтвора адсорбцията върху изследвания материал намалява, което най-вероятно е свързано с насищане на активните центрове на адсорбента. Заслужава да се отбележи също така и фактът, че до концентрации 900 mg/l включително, Hg(II) йони се задържат на практика почти напълно върху изследвания материал B11.

Получени са и експериментални данни за адсорбционната изотерма при равновесие и изследвано нейното съответствие с два теоретични модела (на Ленгмюир и Фройндлих) представени на Фигура 26, а изчислените параметри са нанесени в Таблица 12. Експерименталната изотерма за Hg(II) йони върху материала B11 е представена на Фигура 27.



Фигура 26. Адсорбционна изотерма за Hg(II) йони върху материала B11
обработена според: а) модела на Фройндлих, б) модела на Ленгмюир



Фигура 27. Експериментална адсорбционна изотерма за Hg(II) върху материал B11.

Таблица 12. Параметри по Лангмюир и Фройдлих за адсорбция на Hg(II) йони върху материал B11 (R е корелационен коефициент).

Адсорбент	Параметри по Лангмюир			Параметри по Фройдлих		
	Q_0 (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	k_F (mg ¹⁻ⁿ l ⁿ g ⁻¹)	n (l/mg)	R^2
B11	178.57	0.094	0.9977	22.77	1.718	0.9232

Анализът на равновесните експериментални данни показва, че те се описват математически по-добре с моделното уравнение на Ленгмюир. Корелационният коефициент за моделното уравнение на Ленгмюир е по-близък до 1, а това показва, че адсорбцията на Hg(II) йони върху материала B11 се описва по-добре с модела на Ленгмюир, според който става формиране на монослой адсорбат върху повърхността на адсорбента съдържащ определен брой енергетично идентични центрове за адсорбция. От изотермата на Ленгмюир е изчислен максималният адсорбционен капацитет. Получените данни показват, че спрямо Hg(II) йони адсорбционният капацитет на материала B11 е достатъчно висок ($Q_0=178.57\text{mg/g}$), и същият може успешно да намери приложение за извличане на Hg(II) йони от киселинни водни разтвори.

Регенерацията на хибридни сорбенти е от изключителна важност във връзка с приложението им. За да се изследва десорбцията на живачните йони са използвани разредени минерални киселини (0.1M и 1.0M HCl и 0.1M, 1.0M, 2.0M HNO₃) и синтетична аминокиселина Етилен диамин тетра ацетна киселина (ЕДТА) (0.01M и 0.1M). Получените данни показаха, че HCl не е подходяща за десорбция на

живачните йони. При използване на 0.1M HNO_3 и 0.1M ЕДТА се постига почти 100% десорбция съответно след 3 и 24 часа. Същите разтвори могат да се използват за ефективно регенериране на хибридният сорбент. Получените резултати ни дават основание да направим допускането, че най-вероятно адсорбцията на живачните йони върху адсорбента B11 е предимно физическа.

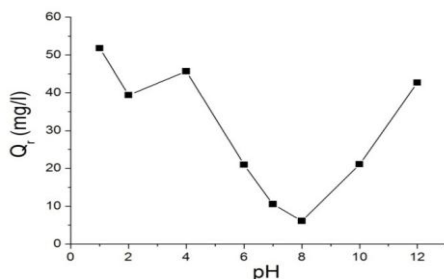
5.2. Адсорбция на P_2O_5 .

Следващата стъпка в експериментите бе насочена към изучаване възможността за адсорбиране на фосфор (P_2O_5) от водни разтвори във връзка с бъдещо приложение на синтезираните материали за почистване на отпадни води. Беше проведена серия от експерименти с цел намиране на оптималните стойности на рН на средата и време за достигане на насищане на гел B11, както и определяне на десорбционните свойства на материала. Експериментите са проведени в катедра „Инженерна екология“, „Лаборатория по третиране на отпадъци и анализ на почви“ при ХТМУ – София.

Адсорбционните експерименти са проведени в ерленмайерова колба в която 0.1g от проба B11 се диспергира в 100 ml разтвор. Суспензията се разбърква при стайна температура на клатачна машина. Концентрацията на P_2O_5 в разтворите е определена спектрофотометрично на UV-Visible Spectrophotometer CARY 50 Scan на фирма Varian в изпитвателна лаборатория „Соли, разтвори и дисперсии“ при ХТМУ–София. Измерванията са извършени с 3 сканирания през 5nm дължина на вълната, а времето между сканиранията е 30 sec. Отчитанията са направени при дължина на вълната 420 nm.

За да се определи оптималното рН на средата при което да се провеждат по-нататъчните адсорбционни изследвания са приготвени разтвори с концентрация на KH_2PO_4 100 mg/l и рН на разтвора 1, 2, 4, 6, 7, 8, 10 и 12, а продължителността на сорбиране при непрекъснато

разклащане е 50 min. Резултатите от проведения експеримент са представени на Фигура 28 и Таблица 13, като Q_r е количеството на P_2O_5 в разтвора след адсорбция mg/l, Q_s количество P_2O_5 сорбирано от 1g материал (mg/g), Q_{in} теоритично изчислено количество P_2O_5 в изходния разтвор (52.16 (mg/l) при концентрация на KH_2PO_4 100 mg/l).



Фигура 28. Количество P_2O_5 (mg/l) в разтвора след адсорбция на проба B11 при вариране на pH на разтвора.

Таблица 13. Резултати от проведените адсорбционни изследвания при концентрация на KH_2PO_4 в изходния разтвор 100 mg/l.

pH	Q_{in} [mg/l]	Q_s [mg/g]	Q_r [mg/l]	Адсорбция %
1	52.16	0.389	51.77	0.75
2		12.79	39.36	24.54
4		6.49	45.67	12.45
6		31.21	20.95	59.84
7		41.61	10.55	79.78
8		46.07	6.09	88.32
10		31.06	21.10	59.55
12		9.50	42.66	18.22

Данните показаха, че най- висока степен на адсорбция се постига при pH=8 на разтвора (88%), и тази стойност бе поддържана при по-нататъшните експерименти.

За да бъде намерена зависимостта на адсорбцията от концентрацията на KH_2PO_4 бяха приготвени разтвори на KH_2PO_4 с различни концентрации 100, 200, 250 и 300 mg/l, а проведените експерименти при вариране на концентрацията са при pH на разтворите равно на 8. Стойностите за количеството адсорбиран P_2O_5 (% адсорбция) от материала B11 са представени в Таблица 14.

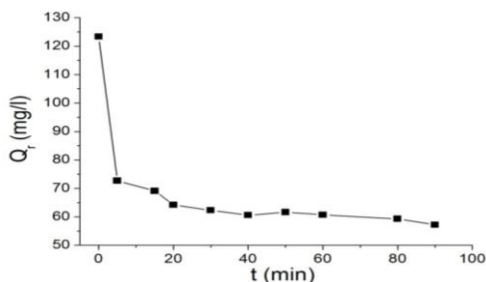
Таблица 14. Адсорбционни изследвания при вариране концентрацията на KH_2PO_4 в изходния разтвор.

KH_2PO_4 [mg/l]	Q_{in} [mg/l]	Q_r [mg/l]	Q_s [mg/g]	Адсорбция %
100	52.16	6.09	46.07	88.32
200	104.32	36.55	67.77	64.96
250	130.39	61.66	68.73	52.71
300	156.47	83.97	72.47	46.32

Резултатите показват, че количеството на адсорбирания P_2O_5 (Q_s) не се изменя съществено при концентрации на KH_2PO_4 от 200 до 300 mg/l, може да се приеме, че адсорбционния капацитет на материала B11 в този концентрационен интервал е около 72 mg/g. Поради което експериментите по-нататък за определяне оптималното време на адсорбция са проведени при концентрация на KH_2PO_4 250 mg/l и pH=8.

За определяне оптималното време на адсорбция са проведени експерименти при които концентрацията на KH_2PO_4 в изходните разтвори е 250 mg/l, pH на разтвора е 8, за време 5, 15, 20, 30, 40, 60, 80 и 90 min при непрекъснато разклащане при стайна температура (20°C). Резултатите са представени графично на Фигура 29, а числените стойности в Таблица 15.

Резултатите показват, че адсорбционно равновесие настъпва около 30-та минута на адсорбцията. Следователно, оптималните условия при които се постига оптимален адсорбционен капацитет за P_2O_5 от адсорбент съответстващ на състав със сигнатура B11 от 72 mg/g при pH=8 и време на наkisване от 30 min.



Фигура 29. Кинетика на адсорбцията на P_2O_5 върху материала B11.

Таблица 15. Числени стойности за Q_s , Q_d и % адсорбция на P_2O_5 върху материала B11 при вариране времето на адсорбция.

Време [min]	Q_s [mg/l]	Q_s [mg/g]	Адсорбция %
0	123.32	-	-
5	72.72	50.60	41.03
15	69.12	54.21	43.95
20	64.29	59.03	47.87
30	62.37	60.95	49.42
40	60.63	62.69	50.83
50	61.66	61.66	49.99
60	60.72	62.61	50.77
80	59.29	64.03	51.92
90	57.19	66.13	53.62

Следващата стъпка е регенериране на материала чрез десорбция. Десорбционните свойства на материала са определени след наикисване на образец B11 в разтвор на KH_2PO_4 с концентрация 250 mg/l, при pH 8 за 30 min при непрекъснато разклащане, след което материала бе отделен чрез филтруване и изсушен в сушилния при около 40 °C. Начина на определяне е подробно описан в дисертационния труд. Резултатите от десорбцията са представени в таблица 16, където Q_d е количеството P_2O_5 (mg) десорбирано от 1 g проба B11 в 1 литър 0.01 M NaOH.

Таблица 16. Числени стойности на резултатите от десорбционните изследвания на проба B11.

Време на десорбция (min)	Q_d (mg/l)	Q_s за 30 min адсорбция (mg/g)	Десорбция %
10	60.56	60.95	99.30
20	70.77		~100
30	63.90		~100
40	69.40		~100
60	72.10		~100
180	67.72		~100

Данните показват, че 99.30% десорбция протича още при десетата минута от престоя на образца в 0.01M NaOH. При по продължително време на третиране стойностите са близки до 100%. Следователно със синтезирания хибриден материал B11 приложен като адсорбент за пречистване на P_2O_5 от алкални разтвори може да се постигне адсорбционен капацитет от 72 mg/g и почти пълно регенериране (~100%), което е важно предимство спрямо известните използвани в

практиката материали.

Получените резултати от проведените адсорбционни изследвания на състав B11 към Hg(II) йони и P₂O₅ са сравнени с известни литературни данни представени в Таблицы 24 и 28 от дисертационния труд. Получените от нас резултати относно максималния адсорбционен капацитет са близки до тези на едни от най-добрите материали използвани като адсорбенти на Hg(II) йони от кисели разтвори или P₂O₅ от алкални среди.

6. ОБЩА ДИСКУСИЯ

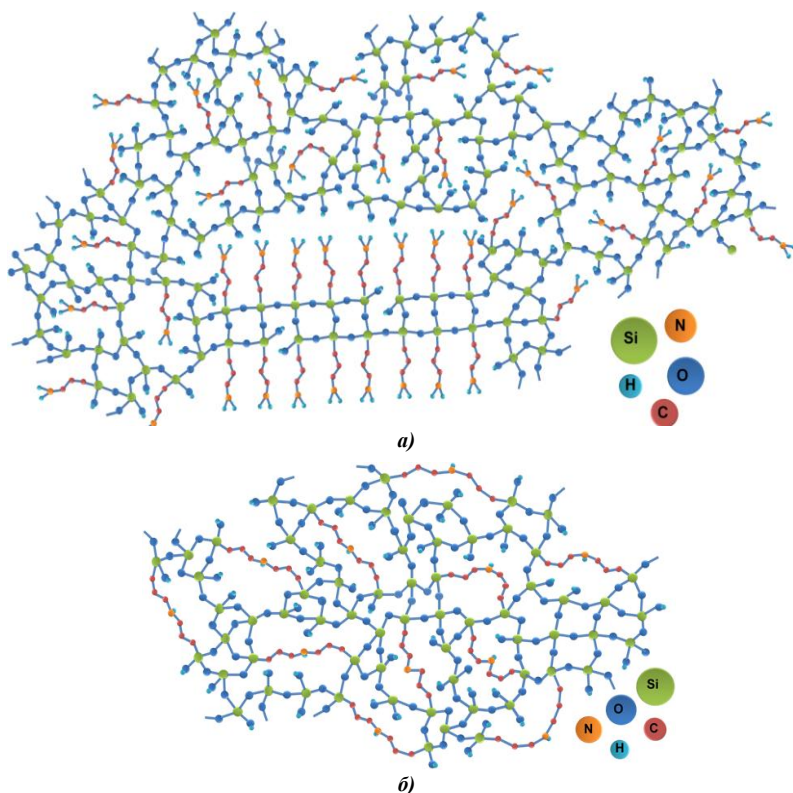
Основните експериментални резултати описани в дисертацията са свързани със сравнителното изучаване на съкондензационните процеси между тетраетилортосиликат и два аминфункционализирани органосилескиоксани прекурсора ВТРА и АРТЕS, характеризиращи се със следната структурна особеност: при ВТРА функционалната група е мостова ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$), а във втория случай групата е крайна ($\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Тези особености в структурата на изходния оргаофункционализиран силескиоксанен прекурсор, както и неговото количество оказват влияние върху степента на протичане на съкондензационните реакции, а от тук и на морфологията и структурата на крайните хибридни гели. В тази връзка бяха насочени основните задачи на изследванията, а именно изучаване влиянието на параметри като молно съотношение ВТРА/TEOS (АРТЕS/TEOS), pH на средата, участие на порогениращ агент (Плуроник P123), както и допълнителното участие на неорганична сол (KCl) и силен върху съкондензацията, измененията в морфологията и крайната хибридна структура на гелите.

При изследване влиянието на вида и количеството на силескиоксана и моларността на киселината върху структурните и морфологични особености беше установено, че при количества на ВТРА до 50 мол.% и на АРТЕS до 60 мол.% концентрацията на

киселината оказва влияние както върху структурата така и върху морфологията. При по-високи количества на силсескиоксана влиянието на концентрацията на киселината е незначително. Това най-вероятно е резултат от силния каталитичен ефект на аминок групите от функционализираните прекурсори. Резултатите от ИЧ, ^{29}Si MAS NMR и елементния анализ потвърждават успешното протичане на съкондензационните реакции с повишаване количеството на ВТРА и на АРТЕС съответно за системите TEOS-ВТРА и TEOS-АРТЕС синтезираните гели са органо-неорганични хибридни материали.

Мястото на органофункционалната група в силсескиоксана оказва влияние и върху крайната хибридна структурата на мезопорестите материали. В съставите от системата TEOS-АРТЕС формираните структури най-вероятно са изградени от триизмерни мрежи и прекъснати по места стълбоподобни силсескиоксанны структури. Предложената от нас примерна структура е представена на Фигура 30 а. Според литературни данни формирането на стълбоподобни структури при участие на АРТЕС е особено характерно когато съкондензацията протича в солно-кисела среда, каквито са и условията на синтез и в настоящия дисертационен труд. Доказателство за формирането на прекъснати по места стълбоподобни структури е и наблюдаваната разтворимост на гелите във вода. Едновременно присъствие и на TEOS в системата предполага по-висока степен на омрежване и допълнителното формиране на триизмерна мрежа, доказателство за което е появата на интензивен T^3 пик и слабо изразен T^2 пик в ^{29}Si MAS NMR спектъра, което отхвърля възможността за формиране на полиедрични структури.

Тези резултатаи още веднъж показват, че мястото на органофункционалната група в силсескиоксанныя прекурсор оказва влияние върху степента на омрежване и типа на формираните структури.



Фигура 30. Примерен модел на структурата на гели от системата : а) TEOS-APTES, б) TEOS-BTPA.

При съставите от системата TEOS-APTES не настъпват съществени изменения в стойностите на текстуралните параметри с повишаване количеството на APTES, както и във вида на БЕТ изотермите и кривите на разпределение на порите по размер. За съставите от системата TEOS-BTPA са съществени. В този случай при високи количества BTPA (67 мол.%) настъпва уширяване на пика на разпределението на порите по размер което показва, че е налице влошаване на подредеността на порите в материала. Може да се приеме, че максималното количество на BTPA в съставите при което се достига най-висока степен на подреденост на порите е 60 мол.%.

Същевременно концентрацията на солната киселина (1.0М или 2.0М) не влияе върху структурно-морфологичните особености. Подредеността на порите в материалите е потвърдена с Рентгеноструктурен анализ и Трансмисионна електронна микроскопия. На Фигури 17 (а) и 18 (а) са представени резултати от проведените от нас ТЕМ анализ съответно за проби В11 и А2, а на Фигури 17 (б) и 18 (б) са представени ТЕМ изображения на докладвани в литературата подредени мезопорести материали. Сравняването на данните показва, че синтезираните хибридни гелни материали с преобладаващи количества на силескиоксания прекурсор ВТРА= 60 мол.% и АРТЕS също от 60 мол.% в изходните разтвори са с периодично подредена пореста структура.

Тъй като до момента не са докладвани резултати относно влиянието на КСl и ксилена като добавки по време на съкондензацията върху структурата и морфологията на хибридни периодично подредени мезопорести материали синтезирани с преобладаващи количества силескиоксан, счетохме за необходимо да бъде изучено това влияние. При синтеза на периодично подредени мезопорести материали от значение е не само присъствието на издуващия мицелите агент, но и неговото количество. Тъй като, както вече споменахме, до момента не са публикувани резултати относно гели синтезирани с преобладаващи количества от силескиоксания прекурсор беше необходимо да се проведат експерименти и в тази посока. Резултатите от проведените анализи на синтезираните с повишаване количеството на ксилена (от 0.0ml до 2.6 ml) проби от серия ТЕOS-ВТРА показват запазване обема на порите, понижаване размера на порите и повишаване на свободната повърхност с повишаване количеството на ксилена в разтворите. Вероятно в този случай дебелината на стените на порите е по-малка което прави порната структура неустойчива на напреженията при процесите на сушене водещи до разрушаване на порите с по-големи размери и нарастване на свободната повърхност. При серията

TEOS-APTES количеството на APTES влияе разнопосочно. При съдържание на APTES от 50 мол.% се наблюдава нарастване на размера на порите с повишаване количеството на внесения ксилен при синтеза. Не се наблюдават изменения във формата на порите, а само изменения в кривата на разпределение на порите по размер, която при пробата синтезирана с 1.3 ml ксилен се формира по-тесен пик, характерен за подредени порни структури. При участие на по-малко количество APTES (20 мол.%) измененията в морфологията са съществени. Без участие на ксилен формираната изотерма е от тип IV, а хистерезисната примката е тип H1 характерни за цилиндрични по форма пори с близко разпределение по размер. При участие на 1.3 ml ксилен формата на порите се изменя към такава наподобяваща бутилка, без съществено изменение на кривата на разпределение на порите по размер. С най-високо количество внесен ксилен (2.6ml) формата на порите наподобява цепнатини, кривата на разпределение на порите по размер формира значително по-широк пик, което показва влошаване на степента на подреденост на порите. Следователно ако в състава на гела участва силсескиоксан с крайна органична група и тетраалкоксилан при моларни съотношения TEOS:APTES 50:50 мол.% и 80:20 мол.% е желателно количеството на ксилена да не привишава 1.3 ml, за да се запази подредеността на порите.

Адсорбционните свойства на състави показали най-добри стойности на текстуралните характеристики, подходящи за бъдещо приложение като адсорбенти за пречистване на отпадни води съдържащи живачни или фосфорни йони показаха гелните материали от системата ВТРА-TEOS, като състав B11 показва най-високи стойности за адсорбционния капацитет спрямо Hg(II) йони от кисели разтвори (pH=2), (178.7 mg/g), както и спрямо P₂O₅ от алкални разтвори с pH=8 (72.2 mg/g). Равновесие при адсорбция на Hg(II) йони както и на P₂O₅ се достига за 30min. Експерименталните данни спрямо Hg(II) йони се описват математически по-добре с моделното уравнение

на Ленгмюир, според което става формиране на монослой адсорбат върху повърхността на адсорбента съдържаща определен брой енергетично идентични центрове за адсорбция.

Гелните материали се регенерират почти 100% при десорбция. Сравнени с подобни материали в литературата същите могат успешно да намерят бъдещо приложение като адсорбенти спрямо Hg(II) йони и P₂O₅.

ИЗВОДИ И ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. За пръв път са проведени системни сравнителни изследвания за получаване на хомогенни мезопорести хибридни материали на основа съкондензационни реакции между аминфункционализирани силсескиоксани с мостова (ВТРА) или крайна група (АРТЕS), тетраалкоксилан (ТЕОS) в широк концентрационен интервал (от 16 до 74 мол% ВТРА(АРТЕS)) с участие на шаблон (Плуроник Р123) като порообразуващ агент в кисела среда.

2. Получени са нови данни за влиянието на съотношението ВТРА(АРТЕS)/ ТЕОS, рН на средата, присъствие на добавки от КСl и ксилен и тяхното количество, върху процесите на съкондензация, структурните и морфологични промени в крайните хибридни материали.

2.1 Установено е, че с нарастване съдържанието на аминфункционализирания силсескиоксанен прекурсор (ВТРА, АРТЕS) се засилва каталитичния ефект на аминоксидната група върху кондензационните процеси, което оказва влияние върху структурно-морфологичните свойства на крайните гели.

2.2 Доказано е, че органофункционалната единица остава стабилна по време на съкондензацията и екстракцията и участва в изграждането на крайната хибридна мрежа.

2.3 Доказано е, че мястото на органо-аминфункционалната група оказва съществено влияние върху степента на съкондензация и омрежването на гели. По-висока степен на омрежване се постига при участие на мостови аминфункционализиран прекурсор, а формираните структури са триизмерни мрежи (3D мрежи). Ако прекурсорът е с

крайна amino група степента на ompeжване e по-ниска, присъстват освен 3D мрежи и 1D структури.

2.4 Доказано e, че прекурсорът с мостова органична група съставен от шест въглеродни атома и една amino група, e по-подходящ за получаването на периодично подредени мезопорести хибридни материали с цилиндрични по форма пори. При еднакви моларни съотношения TEOS:APTES и TEOS:BTBA по-високи стойности за текстуралните характеристики (свободна повърхност, обем и размер на порите) се постигат при участие на BTBA прекурсора.

2.5 Добавките от KCl и ксилен и техните количества оказват несъществено влияние върху съкондензационните реакции, но изменят морфологията и стойностите на текстуралните характеристики на крайните хибридни гели. В системата TEOS-BTBA тази тенденция e по-силно изразена, подредеността на порите се подобрява, стойностите на свободната повърхност, обема и размера на порите са два пъти по-високи спрямо гелите синтезирани без добавки. Формата на порите се изменя от цилиндрични (с добавки) към бутилкоподобни (без добавки).

3. За пръв път e предложен структурен модел на ompeжване на хибридни гели синтезирани чрез силескиоксанен прекурсор с крайна органофункционална група и TEOS включващ едновременно участие на 1D и 3D структурни единици.

4. Намерени са оптималните параметри за протичане на съкондензацията и получаване на подредени мезопорести хибридни материали при високо съдържание на амин функционализиран силескиоксанов прекурсор: съотношение BTBA/TEOS и APTES/TEOS = 60:40 мол.%, моларност на HCl от 1.0 до 2.0, присъствие на Плуроник P123 и едновременно участие на добавки от KCl и ксилен.

5. Доказана е адсорбционната и десорбционната способност на материалите от системата TEOS-ВТРА към P_2O_5 в алкална среда и $Hg(II)$ йони в кисела среда, което би позволило приложението на тези материали като потенциални адсорбенти за пречистване на отпадни води. Постигнатите високи стойности на адсорбционните капацитети потвърждава успешното включване на значителни количества активни оргонофункционални центрове на адсорбция в крайната хибридна структура на материалите.

Списък на публикациите по дисертационния труд:

• Nina Velikova, Yuliya Vueva, Yordanka Ivanova, Isabel Salvado, Maria Fernandes, Paunka Vassileva, Ralitsa Georgieva, Albenia Datcheva, "Synthesis and characterization of sol-gel mesoporous organosilicas functionalized with amine groups", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 378, (2013), pp. 89–95.

• Nina E. Velikova, Yuliya E. Vueva, Yordanka Y. Ivanova, Yanko B. Dimitriev, Mohammed Abdallah, Isabel M. Miranda Salvado, M. Helena F. V. Fernandes, "Sol-gel synthesis and characterization of hybrid porous materials templated by nonionic surfactant", *Nanoscience & Nanotechnology – Nanostructured Materials Application and Innovation Transfer*, Issue 13, 2013, pp. 78-81.

• N. Velikova, Y. Vueva, Y. Ivanova, I. Salvado, M. Fernandes, P. Vassileva, R. Georgieva, A. Datcheva, "Silica-based organic-inorganic hybrid materials as potential adsorbents for Hg(II) ions", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 48, 6, (2013), pp. 577-584.

Участия в научни конференции:

2014г.

- Sixth Balkan Conference on Glass Science & Technology, 18th Conference on Glass and Ceramics 01.10 – 04.10 2014, Nessebar, Bulgaria.
- Vth National Crystallographic Symposium NCS2014, 25-27 September 2014, Sofia, Bulgaria.
- The MacroJournals Conference on Medicine, Science, and Technology, 4-5 August 2014 г. Dubrovnik, Croatia.
- The Eighth National Conference on Chemistry, UCTM-Sofia, Bulgaria, 26-27 June 2014
- 16th International Conference "Materials, Methods and Technologies", 11–15 June, 2014, Elenite Holiday Village, Bulgaria.
- XI Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral and Full-Time Students, UCTM, Sofia-Bulgaria, 22 May 2014

2013г.

- 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials Riva del Garda - Italy, July 7-12, 2013
- 15th International Symposium Materials, Methods & Technologies, 10–14 June 2013, Sunny Beach, Bulgaria
- Anniversary Scientific Conference with International Participation, UCTM, Sofia-Bulgaria, 5-6 June 2013.
- X Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral and Full-Time Students,

17 May 2013, UCTM, Sofia-Bulgaria.

2012z.

- 14th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, NANO' 2012.
- IX Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral and Full-Time Students, UCTM, Sofia-Bulgaria, May 2012 .

Забелязани цитати на публикации от дисертацията

- N. Fellenz, P. Martin, S. Marchetti, F. Bengoa, “Aminopropyl-modified mesoporous silica nanospheres for the adsorption of Cr(VI) from water ”, Journal of Porous Materials, March 2015, Date: 19 Mar 2015
- L. C. Silva, C. M. C. Infante, R. P. Urío, I. C. Cosentino, M. C. A. Fantini, J.R. Matos, F. H. . Nascimento, J. C. Masini, “Adsorption/Desorption of Hg(II) on FDU-1 silica and FDU-1 silica modified with humic acid”, Separation Science and Technology, Published: 2015-02-11, DOI: 10.1080/01496395.2014.983246

Използвани съкращения:

АА-спектроскопия – атомноабсорбционна спектроскопия;

БЕТ – Азот адсорбционен-десорбционен анализ;

ЕДТА – Етилен диамин тетра ацетна киселина;

ИЧ – Инфрачервена спектроскопия;

ПАВ – Повърхностно активни вещества;

СЕМ – Сканираща електронна микроскопия;

ТЕМ – Трансмисионна електронна микроскопия;

APTES – (3-аминопропил) триетоксисилан;

ВТРА – Бис [3- (триметоксисилил) пропил] амин;

C₀ – началната концентрация на металните йони (mg/l);

C_e – равновесната концентрация на металните йони (mg/l);

CP – cross polarization (NMR);

k_F – константа на Фройдлих свързана с адсорбционния капацитет;

K_L – константа на Лангмюир;

m – масата на адсорбента (mg);

MAS – magic angle spinning (NMR);

n – константа на Фройдлих свързана с адсорбционната енергия;

NMR – Ядрено магнитен резонанс;

PEO – полиетилен оксид;

PPO – полипропилен оксид;

Q₀ – максималният адсорбционен капацитет (mg/g);

Q_d – десорбирано количеството P₂O₅ от 1 g проба (mg/g);

Q_e – количеството Hg(II) йони адсорбирани при равновесие (mg/g);

Q_{in} – теоритично изчислено количество P₂O₅ в изходния разтвор (mg/l);

Q_f – количеството на P₂O₅ в разтвора след адсорбция (mg/l);

Q_s – количество P₂O₅ сорбирано от 1g материал (mg/g);

Q_t – количеството Hg(II) йони адсорбирани за дадено време (mg/g);

R – корелационен коефициент;

t – време (min);

TEOS – тетраетоксисилан или още тетраетилортосиликат;

V – обемът на разтвора (l);

XRD – Рентгеноструктурен анализ.