

MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ ФОТО-ФЕНТОНА

© 2023 г. П. А. Мацкан^а, *, Е. В. Евдокимова^а, Г. В. Мамонтов^а

^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: ptaskan2002@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Получены пористые композиты на основе металлоорганического каркаса MIL-100(Fe) и природного материала диатомита. Композиты характеризуются удельной поверхностью 322 и 441 м²/г и иерархической пористой структурой, представленной широкими порами исходного диатомита и узкими мезо- и микропорами сформированных частиц MIL-100(Fe). Изучено влияние подхода к синтезу на структуру композитов и каталитические свойства в реакции фотокаталитического разложения фенола. В композите, приготовленном с предварительной пропиткой диатомита раствором нитрата железа, частицы MIL-100(Fe) формируются в основном внутри пор диатомита. Образцы композитов проявляют каталитическую активность в разложении фенола в реакции фото-Фентона. Наибольшей активностью обладает образец, синтезированный без предварительной пропитки диатомита, для которого характерно формирование частиц MIL-100(Fe) преимущественно на внешней поверхности диатомита.

Ключевые слова: MIL-100(Fe), диатомит, иерархическая структура, гетерогенный фото-Фентон, фенол

DOI: 10.31857/S045388112304007X, **EDN:** RRBHNU

ВВЕДЕНИЕ

В сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, коксохимических и нефтехимических производств, предприятий фармацевтической, пластмассовой, деревообрабатывающей, лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности присутствуют фенолы, являющиеся высокотоксичными соединениями. Сброс вод, содержащих фенолы, в открытые водоемы может повлечь за собой печальные последствия, поэтому для очистки воды от фенолов применяют адсорбцию на активированных углях, экстракцию неполярными растворителями, очистку ионообменными смолами и другие подходы [1].

Один из наиболее эффективных способов очистки сточных вод — разложение загрязнителей

пероксидом водорода. Само по себе окисление органических соединений в присутствии H₂O₂ протекает медленно, однако добавление солей переходных металлов, обычно содержащих ионы железа, значительно ускоряет процесс. Такую реакцию называют реакцией Фентона. Преимущество использования реакции Фентона состоит в том, что данный метод является высокоэффективным для разложения органических соединений и малозатратным. Однако он не лишен недостатков — это гомогенный каталитический процесс и, следовательно, отделение катализатора от реакционной смеси затруднено, кроме того, ограничен диапазон pH, в котором каталитическая система будет устойчива и активна [2]. Применение гетерогенных катализаторов Фентона способствует устранению вышеуказанных проблем [3]. Дополнительное облучение полупроводниковых катализаторов светом запускает процесс фото-Фентона, за счет которого происходит ускорение разложения органических загрязнителей.

В качестве гетерогенного катализатора окисления фенола в реакции Фентона в настоящей работе используется металлоорганический координационный полимер (МОКП) — MIL-100(Fe), сформированный кластерами оксида железа и

Сокращения и обозначения: МОКП — металлоорганический координационный полимер; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; ТГ — термогравиметрия; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; РФА — рентгенофазовый анализ; БЭТ — метод Брунауэра–Эмметта–Теллера; $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная площадь поверхности; $S_{\text{микро}}$ — удельная площадь поверхности микропор, $S_{\text{внешн}}$ — удельная площадь внешней поверхности (без удельной поверхности микропор); $V_{\text{общ}}$ — общий объем пор; $V_{\text{микро}}$ — объем микропор.

тримезиновой кислотой [4]. Возможность участия MIL-100(Fe) в процессе фото-Фентона обусловлена наличием в структуре кластеров FeO_x , хорошо поглощающих видимый свет из-за склонности к генерации фотогенерированных электронов и дырок [5]. МОКП имеют большую площадь поверхности и, соответственно, высокую сорбционную способность. Однако микропористая структура МОКП накладывает ограничения на взаимодействие катализатора с крупными молекулами загрязнителей, в частности фенолов. Чтобы свести к минимуму диффузионные ограничения при адсорбции и катализе, в структуру МОКП добавляют мезопоры и макропоры, применяя различные подходы [6]. Одним из таких подходов является комбинирование МОКП с пористыми материалами для увеличения дисперсности МОКП [7].

В представленной работе в качестве такого пористого материала-подложки предлагается использовать диатомит. Диатомит – это природный оксиднокремниевый материал, образованный панцирями диатомовых водорослей, обладающий уникальной структурой, состоящей из широких мезо и макропор [8]. Из-за своей высокой доступности, низкой стоимости, экологической безопасности и вместе с тем уникальной развитой мезо-макропористой структуры диатомит широко применяется во многих областях: сельском хозяйстве [9], строительстве [10], фильтрации [11, 12], а также может служить основой для получения иерархических композитов [13–15], в частности при комбинировании с МОКП [16].

В связи с этим целью настоящей работы является создание иерархических пористых материалов на основе MIL-100(Fe) и диатомита, применение нового подхода к их синтезу путем предварительной пропитки диатомита раствором прекурсора, изучение структуры полученных образцов композитов, а также исследование каталитических свойств MIL-100(Fe) и композитов MIL-100(Fe)/диатомит в реакции фотокаталитического разложения фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Для синтеза образцов использовали диатомит (ООО “Квант”, Россия) с массовым содержанием оксида кремния ~90% и примесями Al (2.53 мас. %) и Fe (1.81 мас. %). В работе готовили композиты на основе диатомита без предварительной кислотной отмывки примесей железа из структуры диатомита, поскольку они не мешают при синтезе MIL-100(Fe), а напротив, выступают в качестве предшественника для формирования МОКП, как было показано в нашей предыдущей работе [17].

Для получения MIL-100(Fe) применяли растворы нитрата железа (III) (99+%, “Acros Orga-

nics”) и тримезиновой кислоты (BTC) (99%, Китай), взятые в мольном соотношении, как описано в методике [18]: $1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 : 0.66\text{BTC} : 278\text{H}_2\text{O}$. Смесь компонентов перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего раствор помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течение 12 ч. Образец промывали водой, затем спиртом, после сушили при 120°C в течение 12 ч.

Композиты синтезировали при следующих мольных соотношениях: $1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 : 0.66\text{BTC} : 6\text{SiO}_2 : 278\text{H}_2\text{O}$. Первый композит готовили при формировании MIL-100(Fe) в присутствии диатомита (образец **MIL-100(Fe)-диатомит**). 10 г диатомита смешивали с девятиводным нитратом железа(III) (5.3 г), растворенным в 11 мл воды и тримезиновой кислоты (1.3 г). После чего получившуюся смесь помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течении 12 ч.

Для лучшего встраивания MIL-100(Fe) в структуру диатомита формирование МОКП проводили непосредственно в порах диатомита. Для приготовления этого композита (образец **MIL-100(Fe)/диатомит**) 10 г диатомита предварительно пропитывали по влагоемкости раствором нитрата железа(III) (5.3 г), сушили при 70°C . К пропитанному диатомиту добавляли раствор тримезиновой кислоты (1.3 г в 11 мл дистиллированной воды), помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течении 12 ч. Затем полученные композиты отмывали и сушили в тех же условиях, что и образец MIL-100(Fe).

Исследование катализаторов

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (“Micromeritics”, США) с подробным исследованием сорбции при малых относительных давлениях, начиная с относительного давления адсорбата $P/P_0 \approx 10^{-6}$. Перед анализом образцы дегазировали при 150°C в течение 5 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали по методу БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.15. Распределение пор по размерам находили методами Хорвата–Кавазое (микропоры и узкие мезопоры) и Баррета–Джойнера–Халенда (широкие мезопоры). Общий объем пор ($V_{\text{общ}}$) вычисляли по величине адсорбции азота при $P/P_0 \approx 0.995$. Удельную поверхность и объем микропор определяли с помощью сравнительного метода t -plot.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в области углов

$2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, а также с дополнительной съемкой в области углов $2\theta = 2^\circ - 16^\circ$.

Термическую стабильность образцов изучали методом синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) на анализаторе STA 449 F1 Jupiter ("NETZSCH", Германия). Образцы помещали в корундовый тигель и обрабатывали в атмосфере воздуха ($v_{\text{возд}} = 80$ мл/мин, $v_{\text{Ar}} = 20$ мл/мин) в температурном интервале от 25 до 750°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Химический состав поверхности образцов исследовали с применением ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием методом нарушенного полного отражения (НПВО) в основной области поглощения (400 до 4000 см^{-1}) на приборе Nicolet 6700 ("Thermo Fisher Scientific", США).

Морфологию поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе TM3000 ("Hitachi", Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме снятия зарядки с образца.

Каталитические свойства полученных образцов тестировали в реакции разложения фенола в водном растворе с пероксидом водорода в темноте и в присутствии видимого излучения (реакция фото-Фентона) при 25°C, атмосферном давлении и скорости перемешивания 700 об./мин. Перед каталитическим экспериментом к 50 мл раствора фенола с концентрацией 25 мг/л добавляли навеску катализатора и перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 1 ч для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Величина навески катализатора MIL-100(Fe) составила 20 мг, MIL-100(Fe)-диатомит — 60 мг, MIL-100(Fe)/диатомит — 100 мг. При таких навесках количество MIL-100(Fe), принимающего участие в фотокаталитическом процессе, составляет ~20 мг для всех катализаторов. Затем при постоянном перемешивании приливали аликвоту водного раствора пероксида водорода и подвергали раствор облучению в течение 3 ч. С целью исследования влияния количества добавок пероксида водорода на степень разложения варьировали мольное соотношение фенол : перекись = 1 : 1, 1 : 3, 1 : 10, 1 : 100. В качестве источника излучения использовали лампу Mastercolor CDM T 70W/942 G12 ("PHILIPS"; 70 Вт; 0,98 А; световой поток — 6200 Лм) с диапазоном волн 340–800 нм. Кинетику расходования фенола изучали с помощью спектрофлуориметра CM2203 ("Solar", Беларусь) в диапазоне длин волн от 270 до 380 нм (полоса флуоресценции фенола при 300 нм) при длине волны возбуждения 280 нм, размер щели — 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исходных образцов

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На рис. 1а представлены изотермы адсорбции–десорбции азота для исходного диатомита и полученных образцов MIL-100(Fe) и композитов. Для диатомита наблюдается изотерма, характерная для мезо-макропористого образца с невысокими значениями удельной поверхности. Подъем изотермы в области относительных давлений 0.9–1.0 указывает на преобладание в структуре образца широких мезопор и макропор. Из распределения пор по размерам (рис. 1б) видно, что в структуре образца присутствуют поры диаметром 10–150 нм, кроме того, в нем могут быть и макропоры большего размера, которые не определяются методом низкотемпературной адсорбции азота.

На изотерме для MIL-100(Fe) наблюдается существенный рост величины адсорбции в области малых значений относительных давлений, есть небольшой подъем в области относительных давлений выше 0.9. Это указывает, что пористая структура MIL-100(Fe) в основном представлена микропорами и узкими мезопорами (рис. 1б), а также широкими мезо- и макропорами, образовавшимися между частицами MIL-100(Fe) [19].

Общий вид изотерм (рис. 1а) и распределений микропор по размерам (рис. 1б) для композитов близки с видом таковых для образца MIL-100(Fe), что подтверждает формирование на поверхности диатомита частиц MIL-100(Fe). Из распределения широких пор по размерам (рис. 1б) видно, что для композита MIL-100(Fe)-диатомит характерно увеличение доли широких пор, при этом кривая распределения пор повторяет таковую для образца MIL-100(Fe). Это указывает на формирование кристаллитов MIL-100(Fe) вне структуры диатомита с появлением соответствующего дополнительного количества широких пор между образовавшимися частицами. Для композита MIL-100(Fe)/диатомит, полученного с предварительным введением предшественника железа непосредственно в пористое пространство диатомита, наблюдается совпадение хода кривой распределения мезопор по размерам с кривой распределения для исходного диатомита. Это указывает, что частицы MIL-100(Fe) формируются не на внешней поверхности диатомита, а непосредственно внутри его пор.

В табл. 1 приведены текстурные характеристики образцов. Диатомит имеет удельную поверхность 31 $\text{м}^2/\text{г}$ и общий объем пор 0.05 $\text{см}^3/\text{г}$. Для образца MIL-100(Fe) отмечаются очень высокие значения удельной поверхности и объема пор: 1570 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0.85 $\text{см}^3/\text{г}$, что характерно для МОКП. После формирования MIL-100(Fe) на поверхно-

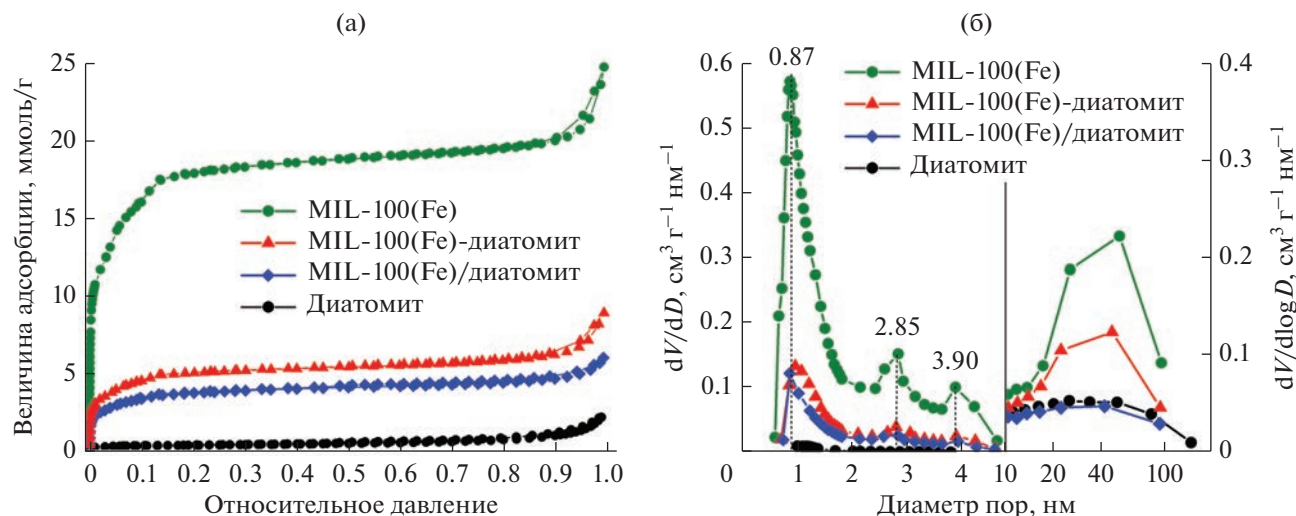


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (б) для диатомита, MIL-100(Fe) и композитов.

сти диатомита значения удельной поверхности и объема пор существенно увеличиваются, особенно это заметно для композита MIL-100(Fe)-диатомит ($S_{\text{БЭТ}} = 441 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{пор}} = 0.31 \text{ см}^3/\text{г}$). В случае композитов вклад микропор в общий объем пор и величину удельной поверхности гораздо меньше, чем для MIL-100(Fe), поскольку для них значителен вклад мезопор диатомита в общую пористую структуру.

Таким образом, на основании данных низкотемпературной адсорбции–десорбции азота можно сделать заключение, что в результате синтеза композитов происходит образование частиц MIL-100(Fe), однако их распределение на поверхности диатомита зависит от выбранного синтетического подхода: для первого композита частицы MIL-100(Fe) формируются преимущественно на внешней поверхности диатомита, в то время как для второго композита, полученного с предварительной пропиткой диатомита солями железа, ожидается образование частиц MIL-100(Fe) непосредственно в пористом пространстве диатомита. Композиты характеризуются иерархической пористой структурой, представленной микропорами и узкими мезопорами

сформированных частиц MIL-100(Fe), а также широкими мезо- и макропорами исходного диатомита и/или образованными в результате агрегации частиц MIL-100(Fe).

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 2). Рентгенограмма диатомита имеет широкое гало в области 2θ от 17° до 26° , относящееся к основной фазе диатомита – аморфному SiO_2 . Интенсивные рефлексы при $2\theta = 21^\circ$ и 27° соответствуют фазе кристаллического α -кварца. На дифрактограмме в области $2\theta = 2^\circ$ – 16° (рис. 2а) для образца MIL-100(Fe) наблюдаются рефлексы, характерные, согласно литературным данным [20], для металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe), что подтверждает формирование структуры MIL-100(Fe).

На дифрактограммах композитов в области углов $2\theta = 16^\circ$ – 40° (рис. 2б) присутствуют рефлексы, относящиеся как к исходному диатомиту, так и к MIL-100(Fe). В области малых углов более надежно идентифицируются рефлексы, относящиеся к MIL-100(Fe), что указывает на формирование на поверхности диатомита кристаллитов со структурой MIL-100(Fe). Снижение интенсивно-

Таблица 1. Текстульные характеристики образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внешн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Диатомит	31	—	31	0.05	—
MIL-100(Fe)	1570	1499	71	0.85	0.61
MIL-100(Fe)-диатомит	441	393	47	0.31	0.16
MIL-100(Fe)/диатомит	322	288	34	0.21	0.12

Прочерки означают, что доля микропор в образце пренебрежимо мала.

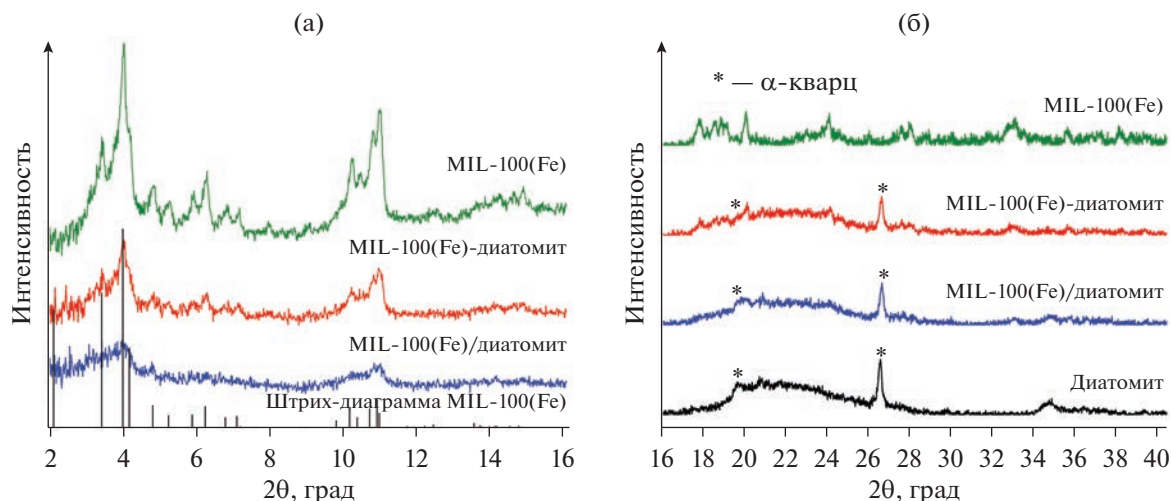


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов в области углов $2\theta = 2^\circ\text{--}16^\circ$ (а) и $16^\circ\text{--}40^\circ$ (б).

сти и уширение этих рефлексов для композитов говорит об образовании частиц MIL-100(Fe) меньшего размера. При этом на дифрактограмме в области углов $2\theta = 2^\circ\text{--}16^\circ$ (рис. 2а) интенсивность рефлексов образца MIL-100(Fe)-диатомит, соответствующих фазе MIL-100(Fe), выше, чем для MIL-100(Fe)/диатомит. Это может свидетельствовать о наличии более крупных кристаллитов MIL-100(Fe) в композите MIL-100(Fe)-диатомит, рост которых более вероятен на внешней поверхности диатомита, чем внутри его пор. Таким образом, в синтезированных композитах присутствует и диатомит, и сформированные частицы МОКП со структурой MIL-100(Fe). При этом метод нанесения определяет размер частиц MIL-100(Fe) в композитах. Предварительная пропитка позволяет получить на поверхности диатомита частицы MIL-100(Fe) меньшего размера.

На рис. 3 представлены ИК-спектры исследуемых образцов. В спектрах диатомита присутствуют полосы поглощения, отвечающие асимметричным колебаниям связей Si—O—Si (1078 см^{-1}) и валентным колебаниям Al—O—Si (806 см^{-1}), что согласуется с ИК-спектрами диатомита, приведенными в [21]. В спектре MIL-100(Fe) наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связи C=O в карбоксильных группах (1683 см^{-1}) и симметричным и асимметричным колебаниям группы —O—C—O (1451 см^{-1} и 1383 см^{-1}). Широкая полоса $\sim 3100\text{--}3645\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями —ОН-группы физически адсорбированной воды, находящейся в порах MIL-100(Fe). Полосы при 763 см^{-1} и 707 см^{-1} представляют собой деформационные колебания C—H-связей бензольного кольца [22]. Наличие в ИК-спектрах композитов полос поглощения, характерных и для MIL-

100(Fe), и для диатомита подтверждает формирование МОКП на поверхности диатомита.

Термическую стабильность полученных образцов исследовали методом термогравиметрического анализа в окислительной среде (рис. 4). Для всех образцов отмечается потеря массы в области температур $50\text{--}150^\circ\text{C}$, связанная с удалением физически адсорбированной воды. В области $150\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический процесс удаления хемосорбированной воды. Ступени потери массы в области $300\text{--}450^\circ\text{C}$, характерные для всех образцов, отвечают экзотермическому процессу окислительного разложения органической составляющей MIL-100(Fe) до CO_2 и H_2O [23]. Это приводит к разрушению структуры МОКП до Fe_2O_3 (остаточная масса 30.19%). Для MIL-100(Fe)-диатомит и MIL-100(Fe)/диатомит из-за присутствия в структуре оксида кремния остаточная масса составляет 72.81 и 81.14% соответственно. Данные о потере массы в области $300\text{--}450^\circ\text{C}$ дают возможность рассчитать количество МОКП в образцах, которое в композитах MIL-100(Fe)-диатомит и MIL-100(Fe)/диатомит составляет ~ 31.12 и $\sim 23.42\%$ соответственно. Содержание железа в композитах — 8.50 и 5.74 мас. % соответственно. Таким образом, на основании данных синхронного термического анализа можно сделать заключение о том, что в структуре композита присутствуют частицы материала MIL-100(Fe) и полученные композиты устойчивы в окислительной среде до температуры $\sim 300^\circ\text{C}$.

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения исследуемых образцов. Для диатомита (рис. 5а) наблюдаются остатки панцирей диатомовых водорослей: крупные обломки с сохранившейся пористой структурой, более мелкие фрагменты, а также небольшие кусочки, для которых слабо просматривается уникальность структуры. Со-

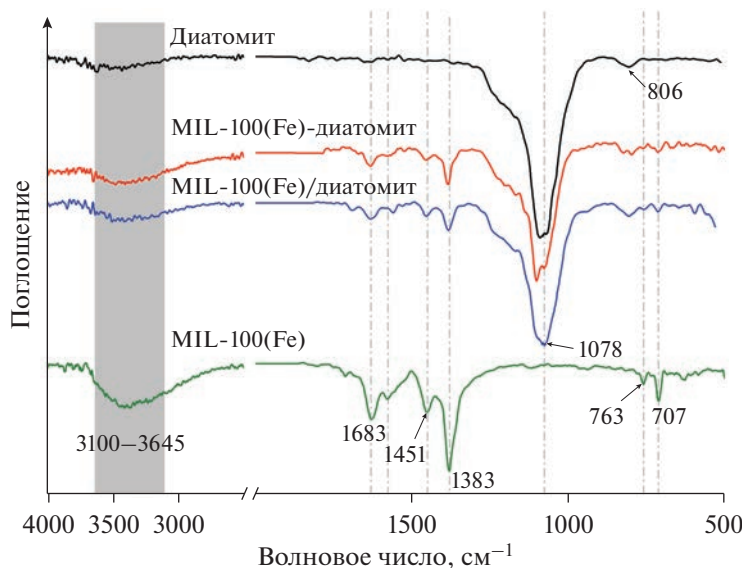


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов.

гласно данным СЭМ, диатомит имеет мезо-макропористую структуру с пора́ми размером от 90 нм до 2 мкм. На СЭМ-изображении MIL-100(Fe) (рис. 5б) видны крупные частицы неправильной формы, представляющие собой агломераты, образованные посредством слипания частиц MIL-100(Fe).

Для композитов (рис. 5в, г) наблюдаются остатки панцирей диатомовых водорослей, что указывает на сохранение пористой структуры диатомита. Отсутствие крупных частиц неправильной формы, свойственных MIL-100(Fe) (как на рис. 5б), дает косвенное подтверждение, что MIL-100(Fe) относительно равномерно распределен по поверхности. Для композита MIL-100(Fe)-диатомит (рис. 5в) осколки раковин диа-

томита на СЭМ-снимках менее различимы, присутствуют частицы без выраженной структуры диатомита, которые могут быть отнесены к MIL-100(Fe), поскольку похожи на частицы на рис. 5б. Для композита MIL-100(Fe)/диатомит видны в значительном количестве частицы с выраженной структурой диатомита, мелких частиц с неопределенной формой меньше. Эти результаты согласуются с данными адсорбции азота и РФА о формировании более крупных частиц MIL-100(Fe) в структуре композита MIL-100(Fe)-диатомит, распределенных вне структуры диатомита, и об образовании частиц MIL-100(Fe) меньшего размера, находящихся непосредственно в порах диатомита.

Разложение фенола

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции разложения фенола в водном растворе в присутствии пероксида водорода. За ходом реакции следили по изменению интенсивности спектра флуоресценции фенола при длине волны излучения 300 нм (рис. 6). На рис. 7а показаны кинетические кривые зависимости интенсивности флуоресценции фенола при варьировании условий. При добавлении пероксида водорода и освещении в течение 180 мин изменения концентрации фенола практически не происходит. Заметное разложение фенола наблюдается только после введения в систему пероксида водорода и MIL-100(Fe). Разложение от 15 до 20% происходит в системах фенол/H₂O₂/свет, фенол/MIL-100(Fe)/темнота и фенол/MIL-100(Fe)/свет. Из представленных данных видно, что реакция идет быстрее в присутствии света, что указывает на протекание процесса фото-Фентона.

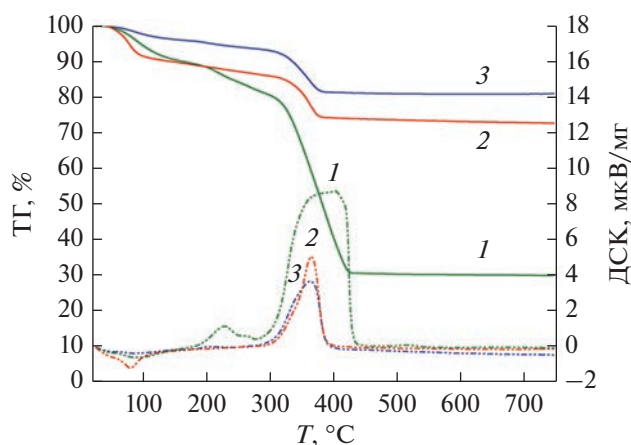


Рис. 4. Кривые ТГ (сплошные линии) и ДСК (пунктирные линии) для MIL-100(Fe) (1), MIL-100(Fe)-диатомит (2) и MIL-100(Fe)/диатомит (3).

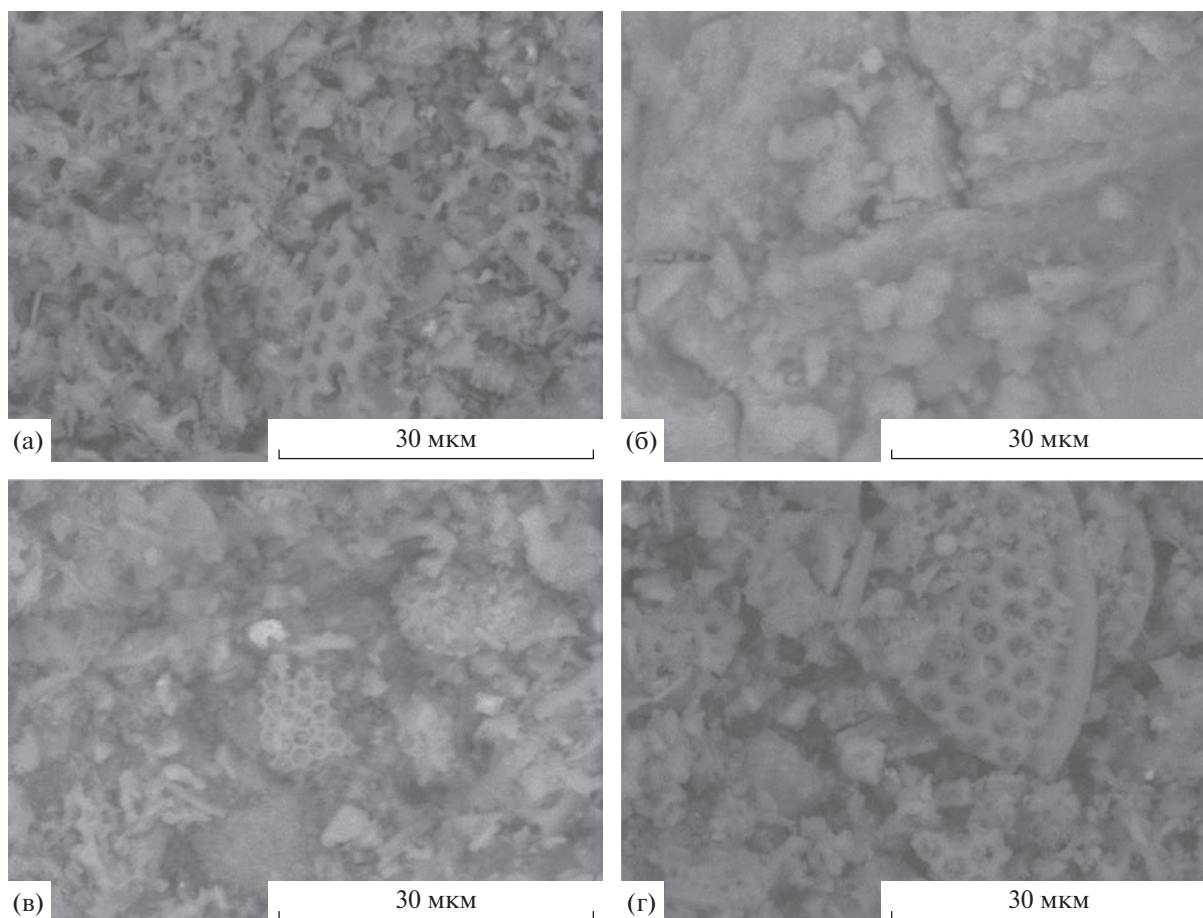
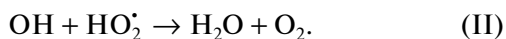
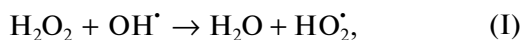


Рис. 5. СЭМ-изображения диатомита (а), MIL-100(Fe) (б), MIL-100(Fe)-диатомит (в), MIL-100(Fe)/диатомит (г).

На рис. 7б представлены кинетические кривые разложения фенола в присутствии MIL-100(Fe) при различных соотношениях фенол : H_2O_2 под воздействием видимого излучения. При соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$ и $1 : 3$ разложение фенола за 180 мин происходит на 50 и 90% соответственно. При соотношениях $1 : 10$ и $1 : 20$ фенол полностью разлагается за ~ 120 мин. Для реакции, протекающей при соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 100$, полное разложение достигается за 160 мин. Наблюдаемую зависимость можно связать с тем, что с увеличением концентрации пероксида водорода скорость разложения фенола возрастает. При большом избытке H_2O_2 (соотношение $1 : 100$) реакция замедляется за счет взаимодействия большого числа $\text{OH}^\bullet$ -радикалов с H_2O_2 с возникновением менее активных радикалов (реакции (I) и (II)) [24].



Предполагаемый механизм образования радикалов, участвующих в окислении фенола, представлен следующими реакциями:

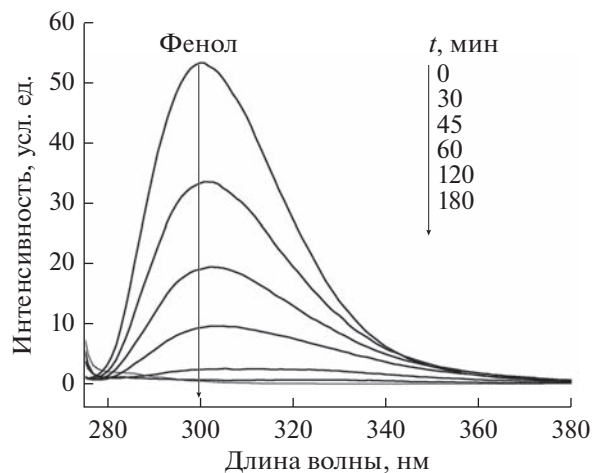


Рис. 6. Спектры флуоресценции фенола в присутствии MIL-100(Fe) под воздействием света при соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 10$.

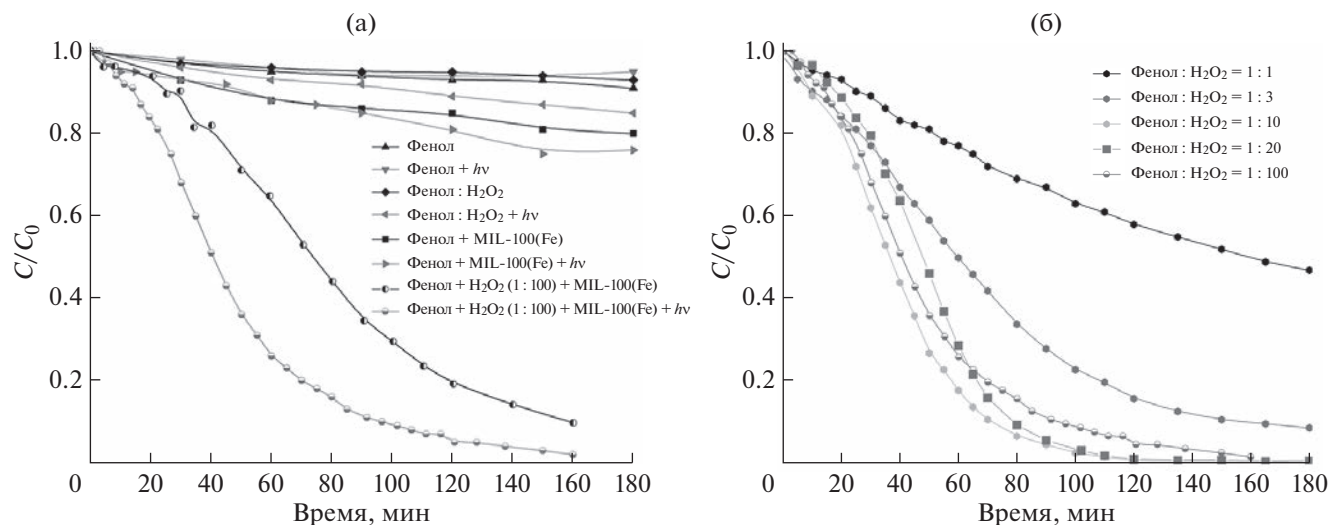
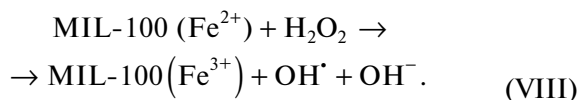
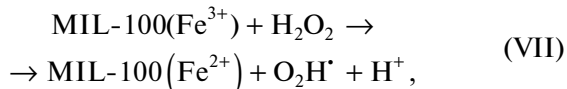
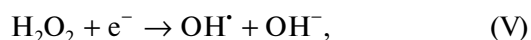


Рис. 7. Кинетические кривые, полученные в холостых опытах (а) и экспериментах с изменением соотношения фенол : H_2O_2 под воздействием видимого излучения (б) в реакции разложения фенола в присутствии MIL-100(Fe).



При облучении гетерогенного фотокатализатора происходит образование фотогенерированных электронов и дырок (реакции (III), (IV)). Электроны постепенно накапливаются на поверхности Fe-МОКП и активируют H_2O_2 и небольшое количество O_2 с появлением соответствующих радикалов (реакции (V), (VI)). Ионы железа на поверхности МОКП также могут напрямую активировать H_2O_2 с возникновением радикалов $\text{OH}^\bullet$ (реакции (VII), (VIII)). Образующиеся радикалы за счет высокого окислительного потенциала взаимодействуют с загрязнителем, разлагая его до продуктов окисления [2, 25–27].

Сравнение активности синтезированных катализаторов проводили в системе образец/фенол/ H_2O_2 /свет (рис. 8а). Использовали соотношение фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 100$, чтобы иметь возможность линеаризовать полученные кинетические кривые в координатах псевдопервого порядка (рис. 8б). Исходный диатомит характеризуется низкой активностью в исследуемой реакции: за

160 мин разложение фенола составляет ~50%, что обусловлено присутствием небольших количеств железа в его структуре. На всех кинетических кривых наблюдается индукционный период, варьирующийся в пределах от 15 до 50 мин. Согласно [28] железо на поверхности MIL-100(Fe) находится в состоянии Fe(III). Поэтому индукционный период связывают с переходом Fe(III) в состояние Fe(II), необходимое для дальнейшего протекания реакции (IV) [29–31].

Из значений констант, приведенных в табл. 2, видно, что композиты проявляют более высокую каталитическую активность в реакции фотокаталитического разложения фенола по сравнению с MIL-100(Fe). Так, для образца MIL-100(Fe)-диатомит константа скорости разложения фенола составляет 0.057 мин^{-1} , а для образца MIL-100(Fe)/диатомит $k = 0.036 \text{ мин}^{-1}$. Это может быть связано с высокодисперсным состоянием частиц MIL-100(Fe), сформированных на поверхности диатомита в композитах, а значит, с их высокой доступностью для каталитического процесса. Так как каталитические эксперименты проведены таким образом, чтобы количество железа в образцах было одинаковым, то отнесение константы скорости реакции к массе железа (величина k/m в табл. 2) является мерой, характеризующей доступность и активность Fe-содержащих центров катализаторов. Наибольшая активность наблюдается для катализатора MIL-100(Fe)-диатомит. Это может быть обусловлено формированием кристаллитов МОКП малого размера, а также их локализацией на внешней стороне диатомита, что делает соответствующие Fe-содержащие центры более доступными для реагентов за счет снижения диффузионных затруднений внутри микропористых кристаллитов МОКП [34].

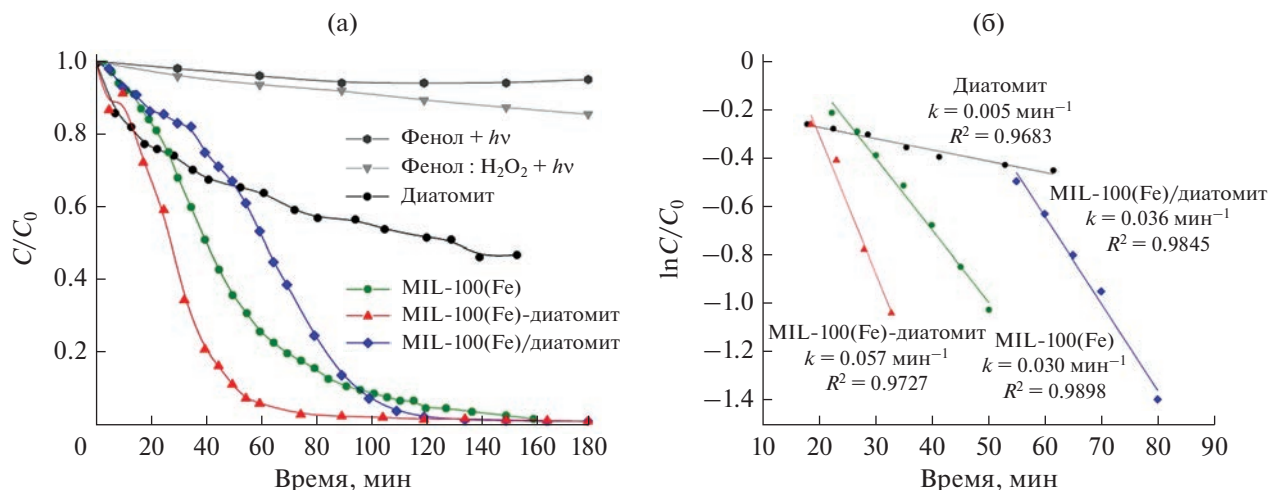


Рис. 8. Кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола при соотношении фенол : $H_2O_2 = 1 : 100$ (а) и результаты спрямления кинетических кривых в координатах реакции первого порядка (б).

Таблица 2. Каталитические свойства образцов

Образец	Соотношение фенол : H_2O_2	$m_{\text{кат}}$, мг	$t_{\text{разлож}}$, мин	k , мин^{-1}	k/m^* , $\text{мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$	Ссылки на источники
Диатомит	1 : 100	20	—	0.005	—	Настоящая работа
MIL-100(Fe)	1 : 100	20	160	0.030	6.4	
MIL-100(Fe)/диатомит	1 : 100	100	120	0.036	6.3	
MIL-100(Fe)-диатомит	1 : 100	60	85	0.057	11.2	
PDI/MIL-88A	1 : 6	15	60	0.077	—	[32]
MIL-100(Fe)/ZnO	1 : 188	10	120	0.034	—	[33]

* k/m — константа скорости реакции, отнесенная к массе MIL-100(Fe). Прочерки означают отсутствие данных.

Полученные данные об активности использованных в настоящей работе катализаторов сопоставимы с данными для других образцов на основе МОКП, приведенными в табл. 2. Это подтверждает, что выбор композитов в качестве фотокатализаторов окисления фенола в присутствии пероксида водорода является оправданным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиты, приготовленные на основе диатомита и металлоорганического координационного полимера MIL-100(Fe), характеризуются иерархической макро-мезо-микропористой структурой. MIL-100(Fe) распределен как на внешней поверхности, так и внутри пор диатомита. Полученные образцы проявляют высокую активность в реакции разложения фенола в водных растворах как в темноте, так и на свету. При облучении светом разложение фенола протекает быстрее, что обусловлено вкладом фотокаталитических процессов. Активность синтезированных в настоящей работе образцов и уже известных фотокатализаторов меняется в пределах одного порядка. Наиболее активным является композит

MIL-100(Fe)-диатомит, представляющий собой смесь частиц диатомита и MIL-100(Fe). Его более высокая активность по сравнению с образцом массивного MIL-100(Fe) может быть связана в первую очередь с меньшим размером частиц МОКП за счет их стабилизации на поверхности диатомита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Лилию Александровну Селюнину (ТГУ, ХФ) за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 19-43-700008 p_a.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 160. № 2–3. P. 265.
2. Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreatozzi R. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 209. P. 358.
3. Сашкина К.А., Семейкина В.С., Лабко В.С., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 676.
4. Nivetha R., Gothandapani K., Raghavan V., Jacob G., Sellappan R., Bhardwaj P., Pitchaimuthu S., Kannan A.N.M., Jeong S.K., Grace N. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 30. P. 18941.
5. Wang S., Wang X. // Small. 2015. V. 11. № 26. P. 3097.
6. Cai G., Yan P., Zhang L., Zhou H.C., Jiang H.L. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 20. P. 12278.
7. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
8. Engh K.R. / In: Diatomite, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 1st ed., 2000.
9. Капранов В.Н., Камский А.В. // Плодородие. 2006. Т. 31. № 4. С. 12.
10. Yilmaz B., Ediz N. // Cem. Concr. Compos. 2008. V. 30. № 3. P. 202.
11. Franca S.C.A., Millqvist M.T., Luz A.B. Beneficiation of Brazilian diatomite for the filtration application industry // Mining Metall. Explor. 2003. V. 20. № 1. P. 42.
12. Ghobara M., Mohamed A., in Diatoms: Fundamentals and Applications Gordon R., Seckbach, J., Ed., Hoboken, 1st ed., New Jersey: Wiley and Salem, Massachusetts: Scrivener, 2019. P. 471.
13. Liu D., Gu J., Liu Q., Tan Y., Li Z., Zhang W., Su Y., Li W., Cui A., Gu C., Zhang D. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 8. P. 1229.
14. Zubkov A.V., Vyshegorodtseva E.V., Bugrova T.A., Mamontov G.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1611. № 1. P. 012040(1).
15. Мамонтов Г.В. Высокопористый материал на основе диатомита и способ его получения. Патент 2727393 РФ, 2020.
16. Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В. // ЖФХ. 2022. V. 96. № 1. P. 107.
17. Vyshegorodtseva E.V., Matskan P.A., Mamontov G.V. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2301. № 1. P. 040018.
18. Seo Y., Yoon J.W., Lee J.S., Lee H., Hwang Y.K., Jun H., Horcajada P., Serre C., Chang S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 157. P. 137.
19. Атыкшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Родионова Л.И. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1661. (Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 10. P. 1924.)
20. Simon M.A., Anggraeni E., Soetaredjo F.E., Santoso S.P., Irawaty W., Thanh T.C., Hartono S.B., Yuliana M., Ismadji S. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
21. Uthappa U.T., Kigga M., Sriram G., Ajeya K.V., Jung H.Y., Neelgund G.M., Kurkuri M.D. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 288. P. 109572.
22. Nehra M., Dilbaghi N., Singhal N.K., Hassan A., Kim K., Kumar S. // Environ. Res. 2019. V. 169. P. 229.
23. Chen C., Li B., Zhou L., Xia Z., Feng N., Ding J., Wang L., Wan H., Guan G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23060.
24. Herney-Ramirez J., Vicente M.A., Madeira L.M. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 98. № 1–2. P. 10.
25. Ameta R., Chohadia A.K., Jain A., Punjabi P.B. Fenton and photo-fenton processes / In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Eds. S.C. Ameta and R. Ameta, Cambridge, MA: Academic Press, 2018. P. 49.
26. Du C., Zhang Y., Zhang Z., Zhou L., Yu G., Wen X., Chi T., Wang G., Su Y., Deng F., Lv Y., Zhu H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 431. P. 133932.
27. Mohammadifard Z., Saboori R., Mirbagheri N.S., Sabbaghi S. // Environ. Pollut. 2019. V. 251. P. 783.
28. Lv H., Zhao H., Cao T., Qian L., Wang Y., Zhao G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 400. P. 81.
29. Wu K., Xie Y., Zhao J., Hidaka H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 144. № 1. P. 77.
30. Luo M., Bowden D., Brimblecombe P. // Appl. Catal. B: Env. 2009. V. 85. № 3–4. P. 201.
31. Хелла К., Бахару К., Сади Ф. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 490.
32. Huang W., Shao H., Song M., Yang Z., Liao X. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 547. P. 149222.
33. Ahmad M., Chen S., Ye F., Quan X., Afzal S., Yu H., Zhao X. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 245. P. 428.
34. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Hwang Y.K., Seo Y.K., Corma A., Garcia H. // Dalton Transact. 2011. V. 40. № 40. P. 10719.

MIL-100(Fe)/Diatomite Composites for Photo-Fenton Degradation of Phenol

P. A. Matskan¹*, E. V. Evdokimova¹, and G. V. Mamontov¹¹Tomsk State University, 36, Lenin ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: pmackan2002@gmail.com

Porous materials based on metal-organic framework MIL-100(Fe) and diatomite were synthesized. Composites possess specific surface area of 322 and 441 m²/g and hierarchical porous structure with broad pores of diatomite and narrow pores of MIL-100(Fe) particles. Influence of synthesis strategy on structure of materials and their catalytic properties in photocatalytic degradation of phenol was investigated. Composite obtained with preliminary wet impregnation of iron nitrate solution show predominant formation of MIL-100(Fe) particles inside the pores of diatomite. Materials demonstrate catalytic activity in phenol degradation by photo-Fenton process. Composite synthesized without preliminary wet impregnation displays highest catalytic activity with predominant formation of MIL-100(Fe) particles on external surface of diatomite.

Keywords: MIL-100(Fe), diatomite, hierarchical porous structure, heterogenous photo-Fenton, phenol