

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОМПОЗИТ MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ  
ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. Е. В. Евдокимова<sup>а,\*</sup>, П. А. Мацкан<sup>а</sup>, Г. В. Мамонтов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

\*e-mail: vyshegorodtseva\_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 05.07.2021 г.

Принята к публикации 08.07.2021 г.

Предложен метод синтеза композитного материала с иерархической пористой структурой на основе металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe) и природного материала диатомита. Структура полученных материалов исследована комплексом физико-химических методов (низкотемпературная сорбция азота, РФА, ТГ/ДСК). Методом низкотемпературной адсорбции азота подтверждена иерархическая пористая структура композита. Методом РФА доказано получение композита с фазой MIL-100(Fe) и фазами диатомита (аморфный кремнезем и кварц). Методом термogrавиметрии доказано, что структура композита устойчива до 300°C. На примере сорбции насыщенных паров толуола исследованы сорбционные свойства композита; сорбционная емкость композита по отношению к толуолу составила 183 мг/г.

*Ключевые слова:* иерархические материалы, MIL-100(Fe), диатомит, сорбция толуола

**DOI:** 10.31857/S0044453722010083

На сегодняшний день проблема разработки методов синтеза новых пористых материалов остается весьма актуальной. Пористые материалы нашли широкое применение в различных областях промышленности, в особенности, в качестве сорбентов или носителей для гетерогенных катализаторов. Все больший научный интерес направлен на разработку новых пористых композитных материалов. Такой подход позволяет получать пористые материалы с новыми полезными свойствами, не свойственными их исходным компонентам по отдельности [1].

Металлорганические координационные полимеры (МОКП) имеют ряд уникальных свойств. По сравнению с широко используемыми пористыми материалами (цеолитами, активированными углями и силикатами) МОКП имеют самые высокие значения удельной поверхности и пористости [2], что делает их перспективными для использования в катализе и сорбции [3]. Металлорганический координационный полимер MIL-100(Fe) представляет собой микро-мезопористый трехмерный гибридный координационный полимер, состоящий из группировок октаэдрически окруженных кислородом ионов железа (III) и анионов тримезиновой кислоты. Пористая структура представлена порами двух размеров 25 и 29 Å, доступных через окна 5.5 и 8.6 Å [4]. Значения

удельной поверхности и сорбционной емкости обычно составляют ~1800 м<sup>2</sup>/г и 1.15 см<sup>3</sup>/г, соответственно [5]. В сравнении другими МОКП MIL-100(Fe) обладает достаточно высокой термостабильностью (360°C), показал хорошую устойчивость в воде [6] и биосовместимость. Благодаря этим свойствам MIL-100(Fe) нашел применение в качестве сорбента для очистки воды [5], в сорбции и селективном разделении газов [7, 8], в катализе [9], фотокатализе [10], может быть использован для получения лекарств пролонгированного действия [11]. Основные недостатки МОКП – относительно низкая механическая прочность и невысокая термическая стабильность. Дизайн МОКП, нанесенных на твердую подложку, должен лишить МОКП перечисленных недостатков.

Композиты, полученные сочетанием МОКП с пористыми силикагелями, имеют ряд полезных для сорбентов свойств: они имеют достаточно высокую пористость, развитую поверхность и хорошую механическую прочность [12]. Также получаемые таким способом композиты характеризуются иерархической пористой структурой. Это предопределяет возможность лучшего использования сорбционных свойств материала благодаря хорошей доступности пористого пространства материала [13]. Сочетание наноразмерных пор с

порами микрометрового размера помогает преодолеть диффузионные ограничения при транспортировке газа и жидкости во время процесса адсорбции [14].

Отмечается особый интерес к использованию синтетических мезопористых материалов на основе оксида кремния, таких как MCM-41 и SBA-15, в качестве носителей для синтеза композитов. Это объясняется высокоразвитой мезопористой структурой указанных материалов, представляющей собой упаковку цилиндрических пор со стенками из аморфного оксида кремния небольшой толщины [15]. Пористое пространство этих материалов способствует ограниченному росту кристаллов МОКП и их равномерному распределению по поверхности носителя. В [16] заявлен микроволновый метод синтеза композита HKUST-1/MCM-41 для эффективной селективной сорбции  $\text{CO}_2$  из смеси газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Композит показал хорошую стабильность в течение трех циклов испытания. В работе [2] был получен композит HKUST-1@MMS. Мезопористая структура силиката MMS способствовала росту наночастиц HKUST-1 размером 4–8 нм и их равномерному распределению внутри мезопор носителя. Каталитическая активность полученного композита была исследована в реакциях Фридлендера и Генри. В [17] была получена серия иерархически пористых композитов HKUST-1@SBA-15, которые показали большую сорбционную емкость по отношению к  $\text{CO}_2$  в сравнении с монолитным HKUST-1. В [18] композит MIL-100(Fe)/SBA-15, полученный гидротермальным способом, показал высокую сорбционную активность по отношению к катионным и анионным красителям из водных растворов. Нанесение MIL-100(Fe) на мезопористую подложку способствовало увеличению его сорбционной способности по отношению к красителю Родамин Б в сравнении с микропористым MIL-100(Fe) за счет увеличения доли мезопор в композите.

Синтез таких материалов как MCM-41 и SBA-15 отягощен необходимостью использования достаточно дорогих органических темплатов. Использование в качестве оксиднокремниевой подложки природного мезопористого материала диатомита значительно снизит цену получаемых композитов. Диатомит – это осадочная порода, в основном, состоящая из оксида кремния в аморфном состоянии. Пористая структура диатомита представлена системой взаимопроникающих мезо- и макропор, удельная поверхность материала невелика (3–50  $\text{m}^2/\text{г}$ ). Диатомит нашел широкое применение в промышленности: его используют в качестве сорбента для фильтрации пива, очистки воды, для хранения зерна и пищевых продуктов, как модифицирующую добавку для бетона и т.д. [19]. В [20] была исследована

сорбционная способность композита ZIF-8/диатомит в сорбции  $\text{CO}_2$ . Было показано, что взаимопроникающая система пор диатомита способствует лучшему сохранению  $\text{CO}_2$  в порах композита, что обуславливает максимально высокие значения сорбционной емкости композитов на основе диатомита в сравнении с композитами на основе SBA-15. В работе [21] исследовалась сорбционная способность композита ZIF-8/диатомит в сорбции метилового оранжевого из водной среды. Композит сохранил сорбционную активность в течение четырех циклов испытания. В [22] композит MIL-100(Fe)/диатомит был получен сольвотермальным способом в негидротермальных условиях. Удельная поверхность композита составила 364  $\text{m}^2/\text{г}$ , объем пор – 0.19  $\text{cm}^3/\text{г}$ . Сорбционные свойства композита исследовали на примере очистки воды от  $\text{Pb}^{2+}$  (155 мг/г) и в сорбции органических красителей из воды. Также исследовали возможность его использования в адресной доставке лекарств, а его каталитические свойства изучали в реакции Фентона на примере разложения красителя малахитового зеленого.

Ранее нами был предложен синтез композита MIL-100(Fe)/диатомит с использованием примесных ионов железа диатомита для получения нанесенного MIL-100(Fe) на поверхность диатомита [23]. Удельная поверхность композита составила 88  $\text{m}^2/\text{г}$ , в то время как для исходного диатомита она составляла 29  $\text{m}^2/\text{г}$ . Предложенный способ не предусматривал дополнительного введения в реакционную смесь прекурсоров железа. Количество микропористого MIL-100(Fe), формирующегося в структуре композита, было ограничено относительно малым содержанием железа в диатомите (0.5–3 мас. %).

Цель настоящей работы – синтез композита MIL-100(Fe)/диатомит с более высокими значениями удельной поверхности и пористости за счет увеличения доли микропористого MIL-100(Fe) в композите. Сольвотермальным методом без использования плавиковой кислоты синтезирован композит MIL-100(Fe)/диатомит, структура полученных материалов исследована комплексом физико-химических методов (низкотемпературная сорбция азота, РФА, ТГ/ДСК). Сорбционные свойства исследованы на примере сорбции толуола, как одного из распространенных летучих органических соединений (ЛОС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез MIL-100(Fe) и композита MIL-100(Fe)/диатомит*

Для синтеза композитов использовали коммерческий диатомит компании “Квант” (Россия). Его химический состав изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектро-

метре XRF-1800 (Shimadzu, Япония); содержание оксида кремния ~90 мас. %, основные примеси – Al (2.53 мас. %) и Fe (1.81 мас. %), доля остальных примесей (Mg, K, Ca, Na и др.) не больше 1 мас. %.

MIL-100(Fe) получали гидротермальным методом без использования плавиковой кислоты для обеспечения экологически чистого и безопасного синтеза. В качестве предшественника MIL-100(Fe) использовали нитрат железа (III). Молярные соотношения реагентов использовали как в методике, описанной в [24]:  $1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0.66\text{BTC} : 278\text{H}_2\text{O}$ . Водную смесь нонагидрата нитрата железа и тримезиновой кислоты перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем помещали в стальной автоклав и выдерживали при  $160^\circ\text{C}$  в течение 16 ч. Полученную смесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой, затем дважды этиловым спиртом, чтобы вымыть кристаллы непрореагировавшей тримезиновой кислоты, после сушили при  $120^\circ\text{C}$ .

Композит MIL-100(Fe)/диатомит получали направленным ростом частиц MIL-100(Fe) в порах и на поверхности диатомита. Для этого 10 г диатомита предварительно пропитывали раствором нонагидрата нитрата железа (5.3 г) по влагоемкости и сушили при  $70^\circ\text{C}$ . Затем к пропитанному нитратом железа диатомиту приливали водный раствор тримезиновой кислоты, полученную смесь помещали в стальной автоклав и выдерживали при  $160^\circ\text{C}$  в течение 16 ч. Соотношения компонентов оставались прежними. Осадок фильтровали, промывали водой, затем промывали дважды этиловым спиртом, после сушили при  $120^\circ\text{C}$ .

#### Методы исследования

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (Micromeritics, США) начиная с относительного давления  $P/P^0 \approx 10^{-6}$ . Перед анализом образцы дегазировали при  $150^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Удельную поверхность ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера по изотерме адсорбции в области относительных давлений  $P/P^0 = 0.05–0.15$  [5]. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Хорвата–Кавазое (ХК) (микропоры и узкие мезопоры). Общий объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) рассчитывали по величине адсорбции азота при  $P/P^0 \approx 0.995$ , т.е. учитывали объемное заполнение азотом микро- и мезопор. Однако объем макропор этим методом практически не учитывается. Объем мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ) рассчитывали, используя модель Баррета–Джойнера–Халенды. Объем микропор ( $V_{\text{микро}}$ ) рассчитывали как разность общего объема пор и объема мезопор образца [2].

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Miniflex 600 (“Rigaku”, Япония) в области углов  $2\theta = 2^\circ–38^\circ$  с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) и с монохроматором. Исследование образцов методом сканирующей микроскопии (СЭМ) проводили на микроскопе Tescan Vega 3 SBH с ускоряющим напряжением 30 кВ.

Термическую стабильность образцов исследовали 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 ( $v_{\text{возд}} = 80 \text{ мл/мин}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 20 \text{ мл/мин}$ ) в температурном интервале от  $25$  до  $750^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10 \text{ К/мин}$ .

#### Сорбционный эксперимент

Сорбционную емкость образцов по отношению к парам толуола исследовали в статических условиях эксикаторным методом. Для этого образцы дегазировали при  $150^\circ\text{C}$  в течение 5 ч, затем отбирали навески по 0.5 г. В эксикатор заранее помещали чашу с толуолом и выдерживали 18 ч до начала сорбционного эксперимента (для установления равновесного состояния между паром и жидкостью). После дегазированных образцы оставляли в эксикаторе с насыщенными парами толуола. Количество сорбированного толуола определяли по изменению массы образцов. Сорбционная емкость рассчитывалась как отношение массы поглощенного толуола к начальной массе образца:

$$a = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 1000,$$

где  $a$  – равновесная величина адсорбции насыщенных паров толуола, мг/г;  $m_1$  – масса адсорбента до поглощения толуола, г;  $m_2$  – масса адсорбента после поглощения толуола, г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Исследование образцов

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения исходного диатомита. Видно, что диатомит представляет собой частицы различной формы: полые трубочки диаметром ~6 мкм, кольца, пластинки, фрагменты с относительно упорядоченной системой пор и т.д. Диатомит формируется как неорганический панцирь у микроорганизмов, и на СЭМ-изображениях наблюдаются как целые панцири, так и крошка этих панцирей, сформированная при разрушении этих панцирей как при формировании осадочных пород, так и при добыче и подготовке диатомита. Общее для всех ча-

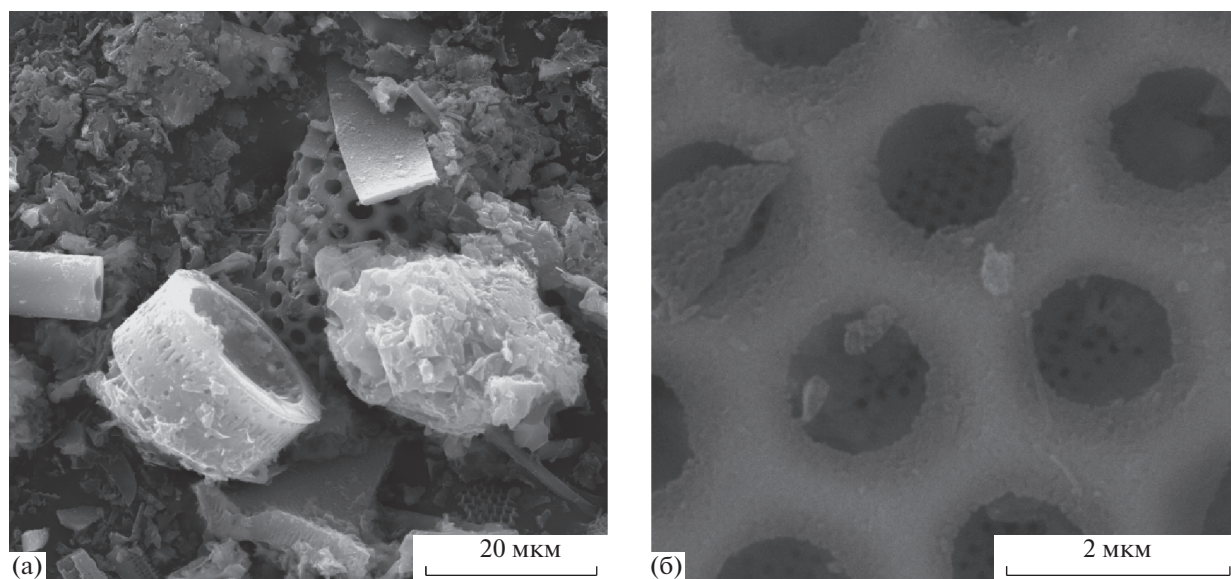


Рис. 1. СЭМ-изображения исходного диатомита.

стиц — они характеризуются пористой структурой. Так, на рис. 1б для фрагмента диатомита можно увидеть, что помимо достаточно упорядоченных пор диаметром  $\sim 1$  мкм в структуре диатомита присутствуют поры диаметром 20–40 нм. Таким образом, для частиц диатомита характерна система открытых макро- и широких мезопор.

Исследование пористой структуры полученных образцов проводили методом низкотемпературной сорбции азота. Изотермы адсорбции–десорбции азота представлены в линейном и логарифмическом виде на рис. 2а. Изотерма для MIL-100(Fe) характеризуется интенсивным ростом величины адсорбции при относительных давлениях ниже  $P/P^0 = 0.01$ , что указывает на наличие в образце значительного количества микропор. Петля гистерезиса на изотерме при относительных давлениях  $P/P^0 = 0.85–1.0$  указывает на присутствие широких мезопор в образце, которые могут быть образованы неправильной упаковкой наночастиц образца [25].

Изотерма адсорбции–десорбции азота для диатомита не имеет значительного подъема в области малых относительных давлений. Она характеризуется протяженной петлей гистерезиса в области относительных давлений  $P/P^0 = 0.4–1.0$ , что указывает на наличие крупных мезопор и макропор в структуре диатомита, что согласуется с данными метода СЭМ (рис. 1). Изотерма адсорбции азота для композита MIL-100(Fe)/диатомит отличается заметным увеличением адсорбции в области малых относительных давлений, что указывает на присутствие в композите микро- и мезопор. Петля гистерезиса имеет ту же форму, что и петля гистерезиса у изотермы для диатомита, что

указывает на сохранение основной широкопористой структуры силикатного носителя. Таким образом, на основании форм изотерм можно сделать заключение, что композит MIL-100(Fe)/диатомит характеризуется иерархической пористой структурой, включающей микро- и узкие мезопоры МОКП и широкие мезопоры и макропоры диатомита.

Для изотермы адсорбции образца MIL-100(Fe), отображенной в логарифмической шкале относительных давлений (рис. 2б), свойственны заметные подъемы (ступени) величины адсорбции, что указывает на наличие в образце нескольких групп микропор (ступени в области относительных давлений ниже 0.1), а также мезопор. Для композита также наблюдаются эти ступени на изотерме адсорбции азота, что свидетельствует о наличии в нем фрагментов со структурой MIL-100(Fe). Дифференциальное распределение пор по размерам (рис. 2в) для образца MIL-100(Fe) имеет четыре выраженных максимума при 0.56, 0.86 нм (с плечом в 1.1 нм), 2.82 и 3.95 нм. Эти результаты согласуются с литературными данными о пористой структуре материала MIL-100(Fe) [4, 26], что подтверждает получение материала со структурой MIL-100(Fe). Для композита MIL-100(Fe)/диатомит распределение пор по размерам повторяет основные максимумы, свойственные распределению пор по размерам для MIL-100(Fe), что указывает на наличие в композите микро-мезопористой структуры, свойственной MIL-100(Fe). Таким образом, композиту MIL-100(Fe)/диатомит свойственно наличие как микропор и узких мезопор, сформированных за счет образования МОКП, так и широких мезо- и макропор диато-

мита, т.е. композит характеризуется иерархической пористой структурой.

Текстурные характеристики образцов представлены в табл. 1. Образец MIL-100(Fe) имеет высокие значения удельной поверхности и объема пор (1660 м<sup>2</sup>/г и 0.91 см<sup>3</sup>/г, соответственно). Его нанесение на поверхность диатомита, материала с невысокими значениями удельной поверхности и объема пор (29 м<sup>2</sup>/г и 0.08 см<sup>3</sup>/г, соответственно), привело к получению материала с относительно высокой величиной удельной поверхности и объема пор (211 м<sup>2</sup>/г и 0.18 см<sup>3</sup>/г, соответственно). Из принципа аддитивности величины удельной поверхности можно оценить содержание МОКП в композите, и она составляет ~11.1 мас. %. Однако, пористая структура сформированных в порах диатомита частиц МОКП может отличаться от структуры массивного образца МОКП, что может давать ошибку в оценке содержания МОКП в композите на основании сорбционных данных. Доля вклада микропор для композита в общий объем пор в композите увеличилась до 30%. Так как доля вклада мезопор в общий объем пор осталась преобладающей, мы можем предположить, что синтез МОКП в присутствии диатомита не привел к забиванию пор диатомита, поскольку поры диатомита достаточно широкие, в то время как для молекулярных сит SBA-15 и MCM-41 [2, 17] происходит значительное забивание пор материала МОКП и ухудшение текстурных характеристик. При этом также важно понимать, что метод низкотемпературной адсорбции азота позволяет оценить объем только микропор и мезопор, в которых наблюдается объемная конденсация. Суммарный объем пор диатомита и композита на его основе должен быть значительно выше за счет вклада макропор, наличие которых показано методом СЭМ.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 3). На рентгенограмме для образца MIL-100(Fe) наблюдаются максимумы, которые находятся в хорошем согласии с дифракционной картиной, свойственной металлоорганическому каркасному полимеру MIL-100(Fe) на основе железа и тримезиновой кислоты: 3.4° (220), 4.0° (311), 4.8° (400), 5.3° (331), 5.9° (422) и 6.3° (333) и т.д. [11, 22]. Это подтверждает получение материала со структурой MIL-100(Fe). Рентгенограмма диатомита характеризуется широким гало в области величин 2θ ~ 17–26°, что указывает на аморфную структуру диатомита [27], а присутствие интенсивных рефлексов при 2θ = 21° и 27° указывает на наличие кристаллической оксиднокремниевой фазы α-кварца. Рентгенограмма композита характеризуется максимумами в области малых 2θ, указывающих на наличие фазы MIL-100(Fe) в композите. Однако, снижение интенсивности и

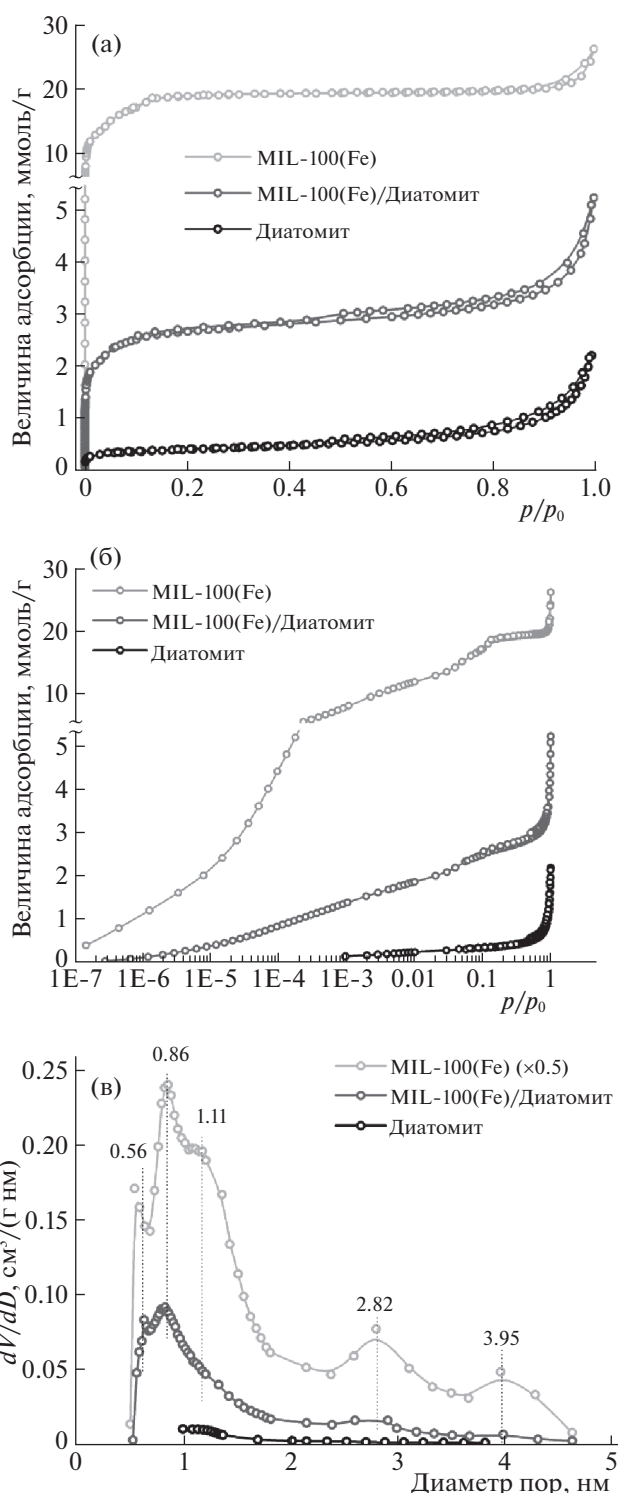


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота в обычных (а), логарифмических (б) координатах и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (в) для MIL-100(Fe), диатомита и композита MIL-100(Fe)/диатомит.

уширение этих рефлексов указывают на формирование частиц MIL-100(Fe) меньшего размера и со структурными дефектами [28]. Фазы кварца и



**Таблица 1.** Текстуальные характеристики MIL-100(Fe), диатомита и композита MIL-100(Fe)/диатомит по данным низкотемпературной адсорбции азота

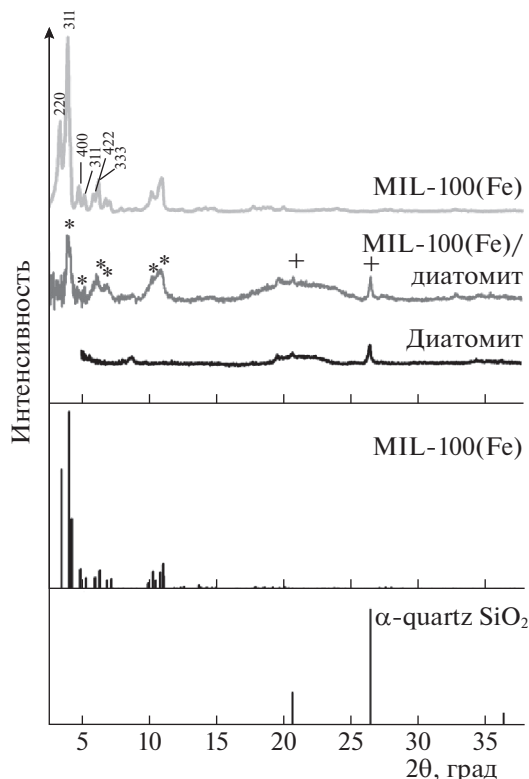
Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{общ}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г
MIL-100(Fe)	1660	0.91	0.59	0.32
Диатомит	29	0.08	—	0.08
MIL-100(Fe)/диатомит	211	0.18	0.06	0.12

аморфного оксида кремния, характерные для исходного диатомита, также были обнаружены в композите. Таким образом, на основании данных РФА можно сделать заключение, что в синтезированном композите присутствуют и исходный диатомит и сформированные частицы МОКП со структурой MIL-100(Fe).

Термическая стабильность образца MIL-100(Fe) и композита MIL-100(Fe)/диатомит исследовалась методом термического анализа в окислительной среде (рис. 4). Для обоих образцов наблюдается три температурных диапазона потери массы. Как для MIL-100(Fe), так и для композита MIL-100(Fe)/диатомит наблюдается незначительное изменение массы в температурных про-

межутках 50–150°C и 150–250°C. Потеря массы при 50–150°C, сопровождаемая поглощением тепла, обусловлена удалением физически связанной воды с поверхности образцов. Потеря массы при 150–250°C сопровождается выделением тепла и связана с процессами выделения хемосорбированной воды [17, 29, 30]. Степень потери массы на термограмме образца MIL-100(Fe) определяется в промежутке температур от 300 до 430°C с потерей массы 51.09%, что связано с горением фрагментов тримезиновой кислоты. Этот процесс сопровождается большим экзотермическим эффектом, выделением CO<sub>2</sub> (зафиксировано масс-спектрометрически), и приводит к разрушению структуры MIL-100(Fe) до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (остаточная масса образца 30.19%).

Для образца MIL-100(Fe)/диатомит на термогравиметрической кривой третья ступень потери массы начинается на 300°C и заканчивается на 390°C. Потеря массы в этом диапазоне составляет 12.3%. Из этой величины можно оценить содержание MIL-100(Fe) в составе композита, которое составляет ~20.66 мас. %. Таким образом, на основании данных синхронного термического анализа можно сделать заключение, что в структуре композита присутствуют частицы материала MIL-100(Fe), и полученный композит MIL-100(Fe)/диатомит устойчив в окислительной среде до температуры ~300°C.



**Рис. 3.** Рентгенограммы MIL-100(Fe), диатомита, композита MIL-100(Fe)/диатомит и брегговские рефлексы для MIL-100(Fe) и α-кварца.

### Сорбция толуола

Экспериментальные величины равновесной сорбционной емкости для исследуемых образцов представлены в табл. 2. Также в таблице приведены величины максимальной сорбционной емкости для других адсорбентов, взятые из литературных источников. Образец MIL-100(Fe) показал хорошую сорбционную емкость (708 мг/г) по отношению к толуолу в сравнении с другими МОКП, что обусловлено высокими значениями его удельной поверхности и пористости и сильным π–π-взаимодействием между молекулой толуола и органическим лигандом MIL-100(Fe) — тримезиновой кислотой [38].

Сорбционная емкость для композита MIL-100(Fe)/диатомит составила 183 мг/г и оказалась выше сорбционной емкости для микро- и мезопористых сорбентов: активированного угля (AC\_1) и некоторых МОКП (UiO-66, MIL-101(Cr), MIL-101(Fe)), несмотря на высокие значения их текстурных характеристик ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г и  $V_{пор}$ , см<sup>3</sup>/г). Это может объясняться как сорбцией толуола на доступных частицах небольшого размера МОКП, сформированного в порах диатомита, так и иерархической микро-, мезо-, макропористой структурой композита MIL-100(Fe)/диатомит. Наличие макро- и мезопор в образце

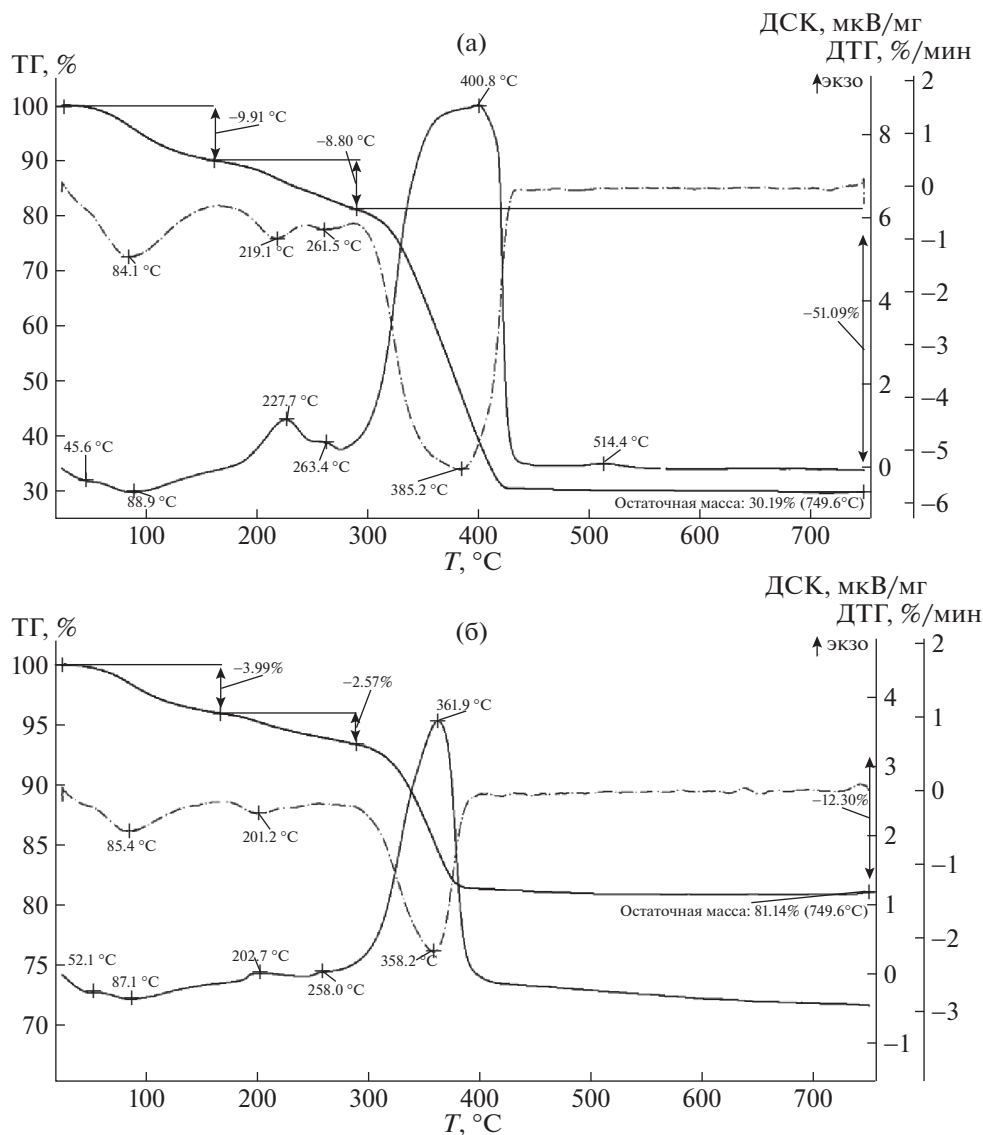


Рис. 4. ТГ- и ДСК-кривые для MIL-100(Fe) (а) и композита MIL-100(Fe)/диатомит (б).

снижает диффузионные затруднения подхода адсорбата к поверхности микропор сорбента, что способствует облегченной сорбции толуола. Таким образом, полученный композит MIL-100(Fe)/диатомит имеет средние значения удельной поверхности и пористости ( $S_{\text{уд}} = 211 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\text{пор}} = 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ ) в сравнении с основными сорбентами и МОКП и обладает относительно высокой сорбирующей способностью по отношению к толуолу ( $a = 183 \text{ мг/г}$ ), в том числе благодаря иерархической пористой структуре.

Таким образом, был получен композит MIL-100(Fe)/диатомит методом гидротермального синтеза. Нитрат железа использован в качестве прекурсора ионов железа для синтеза MIL-100(Fe), стабилизированного в порах и на

поверхности диатомита. Методом низкотемпературной сорбции азота доказано, что материал имеет иерархическую пористую структуру (микро-, мезо- и макропоры), значения его удельной поверхности и пористости составили  $211 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ , соответственно. Полученный композит подходит для сорбции летучих органических соединений (величина сорбции толуола составила  $183 \text{ мг/г}$ ). Наличие иерархической пористой структуры делает возможным использование композита в сорбции крупных адсорбатов: мезо- и макропоры будут способствовать легкому подходу молекул к поверхности композита, а микропоры будут обеспечивать высокую сорбирующую способность композита.

**Таблица 2.** Величины сорбционной емкости по толуолу для различных сорбентов при 25°C

	Сорбент	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$a$ , мг/г	Источник
1	Activated carbon (AC_1)	595	0.28	106	[31]
2	AC/ZnO	847	0.36	120	
3	Activated carbon (AC_2)	1141.8	0.444	530.4	[32]
4	Silica	765.6	0.671	437.4	
5	PCH	740	0.745	283.8	[33]
6	Y-zeolite	704	–	225.7	[34]
7	UiO-66	1414	0.62	166	[35]
8	HKUST-1	1507	–	234	[36]
9	MIL-101(Fe)	377	0.23	98.3	[35]
10	MIL-101(Cr)	2736	1.50	48.8	[37]
11	MIL-100(Fe)	1011	0.57	523	[38]
12	MIL-100(Fe)	1660	0.91	708	Эта работа
13	Диатомит	29	0.08	87	
14	MIL-100(Fe)/диатомит	211	0.18	183	

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Е.В. Романову (ТГУ, ХФ) за проведение исследований методом синхронного термического анализа.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C.Y., Liu S.X., Liang D.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 5. P. 1883.
2. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
3. Bavykina A., Kolobov N., Khan I.S. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 16. P. 8468.
4. Zhang F., Shi J., Jin Y. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 259. № 4. P. 183.
5. Fang Y., Yang Z., Li H., Liu X. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. P. 4703.
6. Adegoke K.A., Agboola O.S., Ogunmodede J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123246.
7. Leclerc H., Vimont A., Lavalley J.C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 24. P. 11748.
8. Kim A.R., Yoon T.U., Kim E.J. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 331. P. 777.
9. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Horcajada P. et al. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 10. P. 2060.
10. He Y., Dong W., Li X. et al. // Colloid Interface Sci. 2020. V. 547. P. 364.
11. Simon M.A., Anggraeni E., Soetaredjo F.E. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
12. Yuan N., Zhang X., Wang L. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 421. P. 213442.
13. Ryan E., Pollard Z.A., Ha Q.T. et al. // MRS Commun. 2019. V. 9. № 2. P. 628.
14. Vodorezova O.Y., Lapin I.N., Lyamina G.V., Izaak T.I. // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 10. P. 1933.
15. Wu C.M., Rathi M., Ahrenkiel S.P. et al. // Chem. Comm. 2013. V. 49. № 12. P. 1223.
16. Tari N.E., Tadjarodi A., Tamnanloo J., Fatemi S. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 231. P. 154.
17. Chen C., Li B., Zhou L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23060.
18. Mahmoudi F., Amini M.M., Sillanpää M. // Inorg. Chem. Commun. V. 118. P. 108032.
19. Fowler C.E., Hoog Y., Vidal L., Lebeau B. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 398. № 4–6. P. 414.
20. Liu D., Gu J., Li Q. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 8. P. 1229.
21. Chen Z., Zhang H., Luo W. et al. // BioResources. 2020. V. 15. № 1. P. 265.
22. Uthappa U.T., Sriram G., Arvind O.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 528. P. 146974.
23. Vyshegorodtseva E.V., Matskan P.A., Mamontov G.V. // AIP Conf Proc. 2020. V. 2301. P. 040018.
24. Seo Y.K., Yoon J.W., Lee J.S. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 157. P. 137.
25. Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 10. P. 1924.
26. Luo Y., Tan B., Liang X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 16. P. 7291.
27. Yuan P., Liu D., Tan D.Y. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 170. P. 9.



28. *Karimi Z., Morsali A.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 9. P. 3047.
29. *Wei F.H., Chen D., Liang Z. et al.* // RSC Advances. 2017. V. 7. № 73. P. 46520.
30. *Rostamnia S., Alamgholiloo H.* // Catal Letters. 2018. V. 148. № 9. P. 2918.
31. *Zhou K., Ma W., Zeng Z. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 372. P. 1122.
32. *Sui H., Liu H. An P. et al.* // J Taiwan Inst Chem Eng. 2017. V. 74. P. 218.
33. *Qu F., Zhu L., Yang K.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 170. № 1. P. 7.
34. *Ryu Y.K., Chang J.W., Jung S.Y., Lee C.H.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 2. P. 363.
35. *Vellingiri K., Kumar P., Deep A., Kim K.H.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 307. P. 1116.
36. *Ma F.J., Liu S.X., Liang D.D. et al.* // J Solid State Chem. 2011. V. 184. № 11. P. 3034.
37. *Huang C.Y., Song M., Gu Z.Y. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. № 10. P. 4490.
38. *Duan C., Yu Y., Yang P. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 5. № 2. P. 774.