НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 379–387

УДК 54.057:544.725

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. Е. А. Власова[1, *], К. А. Валуева[1], Ю. С. Соломкина[1], Б. Л. Горберг[1], С. В. Макаров[1]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: vea1980@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.
После доработки 19.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

В работе впервые получены высокопористые стабильные наноматериалы – никель- и железомодифицированные алюмосодержащие каркасные соединения – экологически безопасным методом магнетронного распыления. Данные структуры охарактеризованы с использованием широкого спектра физико-химических методов: БЭТ, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии. Изучена каталитическая активность полученных биметаллических каркасных соединений в реакции окисления азокрасителя пероксидом водорода. Показано, что введение малых количеств данных катализаторов приводит к росту константы скорости реакции. Установлено, что никель- и железомодифицированные алюмосодержащие каркасные соединения сохраняют работоспособность не менее четырех циклов (с учетом регенерации путем трехкратной обработки этанолом). Предложен механизм окисления красителя пероксидом водорода в присутствии полученных металлокомплексов, согласно которому окисляющей частицей является гидроксил-радикал.

Ключевые слова: Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС, магнетронное распыление, катализатор, окисление азокрасителя, гидроксил-радикал

DOI: 10.31857/S0002337X21040151

ВВЕДЕНИЕ

Металлосодержащие каркасные соединения (МСКС) – это кристаллические гибридные наноматериалы, применяющиеся для разделения, сорбции и хранения газов [1, 2], в качестве гетерогенных катализаторов [3], для создания лекарств пролонгированного действия [4]. Они имеют высокоразвитую поверхность, высокую пористость, низкую плотность, большие возможности модификации органических и неорганических частей каркаса [5, 6].

В последние годы активно ведется разработка модифицированных МСКС, целью которой является улучшение физических свойств, в частности, получение более высокой пористости. Подобные соединения нашли широкое применение в областях, где их пористая структура может быть эффективно использована: например, в гетерогенном катализе и селективной адсорбции газа [7–11]. Модифицирование МСКС заключается во введении в структуру дополнительных металлов и их соединений или дополнительных лигандов [8, 10, 12, 13].

Большинство известных способов получения биметаллических каркасных соединений небезопасны как для человека, так и для окружающей среды, поскольку часто осуществляются при использовании токсичных, ядовитых и легколетучих веществ, имеют низкую экономичность вследствие использования дорогостоящих реактивов и необходимости утилизации химических отходов.

Метод магнетронного распыления заключается в нанесении металла (никеля или железа) на предварительно обезгаженное и активированное в низкотемпературной плазме тлеющего разряда неполимеризующегося газа алюмосодержащее каркасное соединение (Al-МСКС).

Преимуществами метода магнетронного распыления перед традиционными химическими методами являются: экономичность процесса за счет применения сверхмалых количеств наносимых металлов (отношение количества атомов наносимого металла к количеству атомов металлсодержащего каркасного соединения – 0.3 : 1) и значительного снижения температуры; получение за счет глубокого обезгаживания чистого продукта с равномерным распределением слоя металла с высокой пористостью и регулируемой толщиной;

Таблица 1. Результаты элементного анализа модифицированных каркасных соединений

Образец	*C*, мас. %					
	C	H	O	Ni	Fe	Al
$(Ni(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$	40.3	1.9	31.8	4.5	–	23
$(Fe(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$	41.4	1.8	27.3	–	7.0	23

экологическая безопасность за счет полного исключения образования химических отходов. Благодаря обработке МСКС в зоне магнетронного распыления без выхода в атмосферу на поверхности продукта сохраняются активные центры, образовавшиеся в результате плазмохимического воздействия.

В методе магнетронного распыления используют плазму кислорода, воздуха, азота, аргона, CO_2, NH_3, CF_4, He, H_2, H_2O, а в качестве наносимых металлов – любые металлы или соединения металлов. Металл распределяется только по поверхности Al-МСКС и удерживается силами адгезии так же, как и на ткани [14].

В работе также изучена каталитическая активность полученных структур в реакции окисления (деструкции) азокрасителя тартразина пероксидом водорода. В последние годы перспективным является применение процессов преобразования токсичных, стойких и опасных загрязнителей сточных вод в безвредные соединения путем их каталитического окисления сильными окислителями (озоном, пероксидом водорода и т.п.) [15, 16]. Такой подход позволяет максимально эффективно удалять из сточных вод широкий спектр органических азокрасителей, являющихся в большинстве канцерогенными и аллергенными соединениями, но вместе с тем наиболее распространенных из-за легкости их синтеза, относительной дешевизны, высокой устойчивости и большого разнообразия получаемых цветов [17–19].

Целью настоящей работы является получение биметаллических наноматериалов – никель- и железомодифицированных алюмосодержащих каркасных соединений (Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС) – экологически безопасным и эффективным методом магнетронного распыления, а также изучение их каталитической активности в реакции окисления пероксидом водорода азокрасителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терефталевую кислоту (Sigma Aldrich 98%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich 98%), диметилформамид “ос. ч.”, этанол, никель марки Н1У (содержание Ni 99%), сталь марки Ст3 (содержание Fe 97%), пероксид водорода “х. ч.”, азокраситель тартразин (93%).

Рентгенофазовый анализ продуктов проводили с использованием прибора “ДРОН 3М”. ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Avatar 360. Структуру полученных биметаллических МСКС исследовали с помощью электронного микроскопа (FE-SEM: JEOS JSM6700F). Эксперименты по адсорбции–десорбции азота проводили при температуре 77 K. Удельную поверхность полученных каркасных структур определяли с использованием метода БЭТ; размер и объем пор рассчитывали методом функциональной теории нелокальной плотности. Термическую стабильность Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС определяли с помощью дериватографа NETZSCH STA 449 F3. Содержание металлов (Ni, Fe и Al) находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра AAC BUCK 210 VGP.

Получение биметаллических гетерогенных катализаторов. Al-МСКС синтезировали по известной методике [20]. Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС получали методом магнетронного распыления, который заключался в следующем. Емкость с порошком – алюмосодержащим каркасным соединением, установленную на вращающемся столике в вакуумной камере установки магнетронного распыления, вакуумировали до давления 5×10^{-3} Па с обработкой в низкотемпературной плазме аргона при давлении 1 Па. После обезгаживания до давления 5×10^{-3} Па на Al-МСКС распыляли никель (железо). Для этого емкость с Al-МСКС помещали на расстоянии 200 мм от стандартного магнетрона постоянного тока с диаметром мишени 130 мм и толщиной 10 мм, выполненной из никеля марки Н1У (стали марки Ст3, содержание Fe 97%). Для более равномерного нанесения никеля (железа) Al-МСКС в емкости перемешивали с помощью ножа в ходе распыления. Время распыления 55 мин, температуре распыления +40°C.

Полученные наноматериалы идентифицированы как $(Ni(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$ и $(Fe(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$. Данные элементного анализа представлены в табл. 1.

Исследование кинетики окисления пищевого азокрасителя пероксидом водорода. Кинетику реакции окисления красителя тартразина пероксидом водорода изучали спектрофотометрическим методом по убыли оптической плотности на дли-

не волны максимума поглощения красителя (λ_{max} = = 483 нм). Скорость процесса окисления оценивали по уменьшению концентрации красителя, которую вычислили по уравнению Ламберта–Бугера–Бера: $C_{Кр} = \frac{A}{\varepsilon l}$, где A – поглощение света раствором красителя, ε – молярный коэффициент поглощения (24100 л/(моль см)), l – длина кюветы (1 см). Полученные данные анализировали с помощью программы Origin 8.0. Кинетические эксперименты проводили при 25°C на воздухе. Катализатор (0.008–0.04 г) вводили в 20 мл раствора буфера, содержащего краситель и окислитель. Полученную реакционную смесь непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Далее через определенное время отбирали пробу, быстро охлаждали до 10°C, катализатор отфильтровывали, фильтрат помещали в кювету и анализировали с помощью спектрофотометра Cary 50.

Регенерация биметаллических гетерогенных катализаторов. После завершения реакции окисления красителя Ni(Fe)-модифицированный Al-МСКС отделяли центрифугированием в течение 5 мин при 5000 оборотах, промывали трижды этанолом, высушивали в вакууме при 150°C в течение 4 ч. Очищенный Ni (Fe)-модифицированный Al-МСКС использовали в последующих циклах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что ИК-спектр полученных соединений по своему характеру и положению основных полос поглощения (1415, 1675, 1615 и 3415 см$^{-1}$), относящихся к колебаниям групп C=C, координированных и некоординированных – C=O и O–H соответственно, аналогичен ИК-спектрам других МСКС, полученных на основе терефталевой кислоты [21–23].

Данные рентгенофазового анализа также подтверждают образование высокоорганизованных металлсодержащих каркасных соединений. Из рис. 1 видно, что Ni-модифицированный Al-МСКС характеризуется наличием нескольких широких, хорошо разрешенных пиков в интервале 5°–50°. Доминантные пики находятся при 2θ = 8.8°, 12.5°, 15.2°, 17.9°, 25.1°, 32.7°, 44°, что характерно для многих биметаллических МСКС [24, 25]. Следует отметить, что существует только один самый интенсивный пик в области малых углов (до 10°), указывающий на наличие дегидратированной формы полученного наноматериала, имеющего в своей структуре большие поры. Пик в области 44° указывает на наличие металлического никеля [26]. Fe-модифицированный Al-МСКС имеет схожую дифрактограмму, пик в области 44.9° указывает на наличие металлического железа [27]. Пики, соответствующие

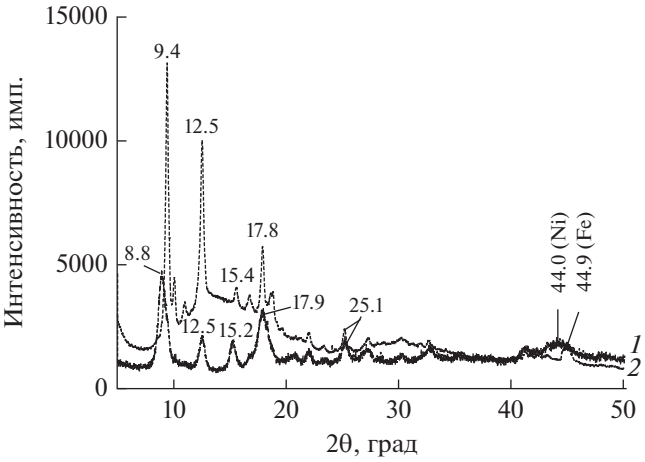

Рис. 1. Дифрактограммы Ni- (*1*) и Fe-модифицированного (*2*) Al-МСКС.

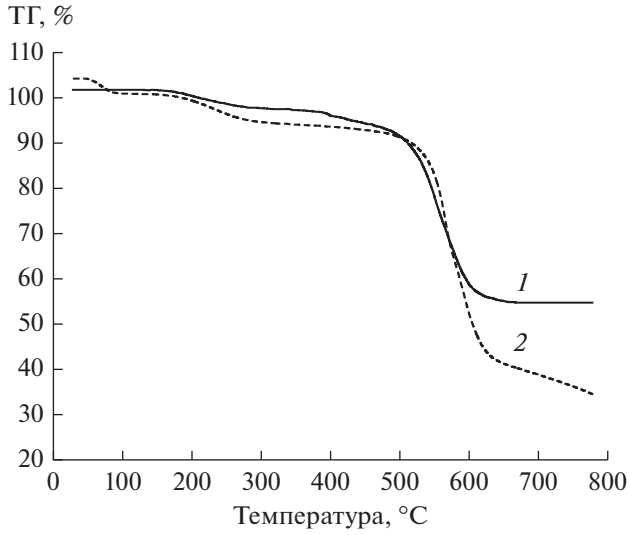

Рис. 2. Температурные зависимости изменения массы Ni- (*1*) и Fe-модифицированных (*2*) Al-МСКС.

оксиду или гидроксиду никеля (железа), отсутствуют.

Термогравиметрическим методом (рис. 2) определена термическая стабильность Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС. Как видно из рис. 2, полученные наноматериалы имеют высокую термическую стабильность, их термодеструкция протекает при температурах выше 500°C.

Результаты атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) полученных материалов представлены на рис. 3 и 4. Как следует из рис. 3, Ni-модифицированный Al-МСКС имеет четко упорядоченную стержнеобразную структуру и состоит из достаточно однородных наночастиц, размер которых составляет ≈80–100 нм. Это согласуется с рассчитанными из данных рентгенофазового анализа

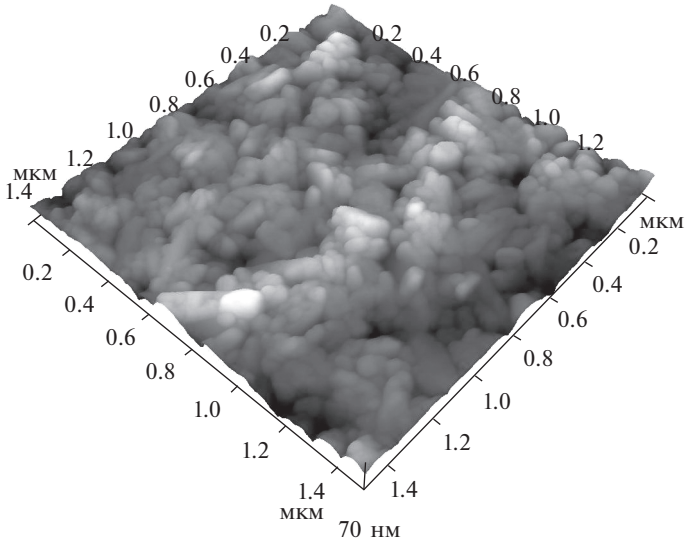

Рис. 3. Изображение АСМ агломератов Al-МСКС, содержащих кристаллиты Ni.

значениями размеров кристаллов, которые составили ≈80 нм. В то же время Fe-модифицированный Al-МСКС характеризуется бóльшим значением размеров частиц (рис. 4).

На рис. 5 представлены изотермы сорбции–десорбции N_2 и распределение пор по размерам для Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС. Результаты измерений сорбции N_2 обоими биметаллическими наноматериалами в сравнении с монометаллическим каркасным соединением представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, удельная площадь поверхности биметаллических соединений меньше, чем у монометаллического каркасного соединения, а размер пор больше, что характерно для большинства биметаллических каркасных соединений [12, 13]. Так, размер пор при нанесении никеля на Al-МСКС увеличился в 3.5 раза, при нанесении железа – в 3 раза.

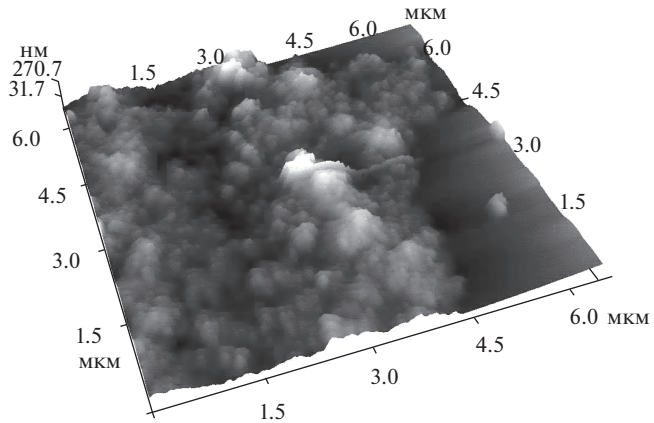

Рис. 4. Изображение АСМ агломератов Al-МСКС, содержащих кристаллиты Fe.

Каталитическая активность полученных наноматериалов изучена на примере реакции окисления азокрасителя тартразина пероксидом водорода. Установлено, что биметаллические каркасные соединения устойчивы к действию окислителя (спектр катализаторов в среде окислителя не меняется) даже при высоких концентрациях последнего. Некаталитическая реакция окисления красителя тартразина пероксидом водорода не протекает. При добавлении катализатора Ni-модифицированного Al-МСКС к реакционной смеси, состоящей из красителя и окислителя, наблюдается обесцвечивание раствора красителя, что проявляется в падении максимума поглощения при $\lambda = 484$ нм (рис. 6). Аналогичные спектральные изменения азокрасителя происходят и при использовании в качестве катализатора Fe-модифицированного Al-МСКС.

На рис. 7 приведена зависимость константы скорости окисления красителя, рассчитанной по уравнению первого порядка, от навески катализатора Ni- (кривая *1*) и Fe-модифицированных (кривая *2*) Al-МСКС. Установлено, что увеличение навески Ni-модифицированного Al-МОКС от 0.008 до 0.04 г приводит к росту константы скорости реакции в 15 раз; при использовании Fe-модифицированного Al-МСКС – в 30 раз.

Интересно, что высокий каталитический эффект биметаллических соединений проявляется даже при нанесении сверхмалых количеств атомов металлов на МСКС. Отношение количества атомов наносимого металла к количеству атомов металлсодержащего каркасного соединения составляет 0.3 : 1. В случае получения биметалличе-

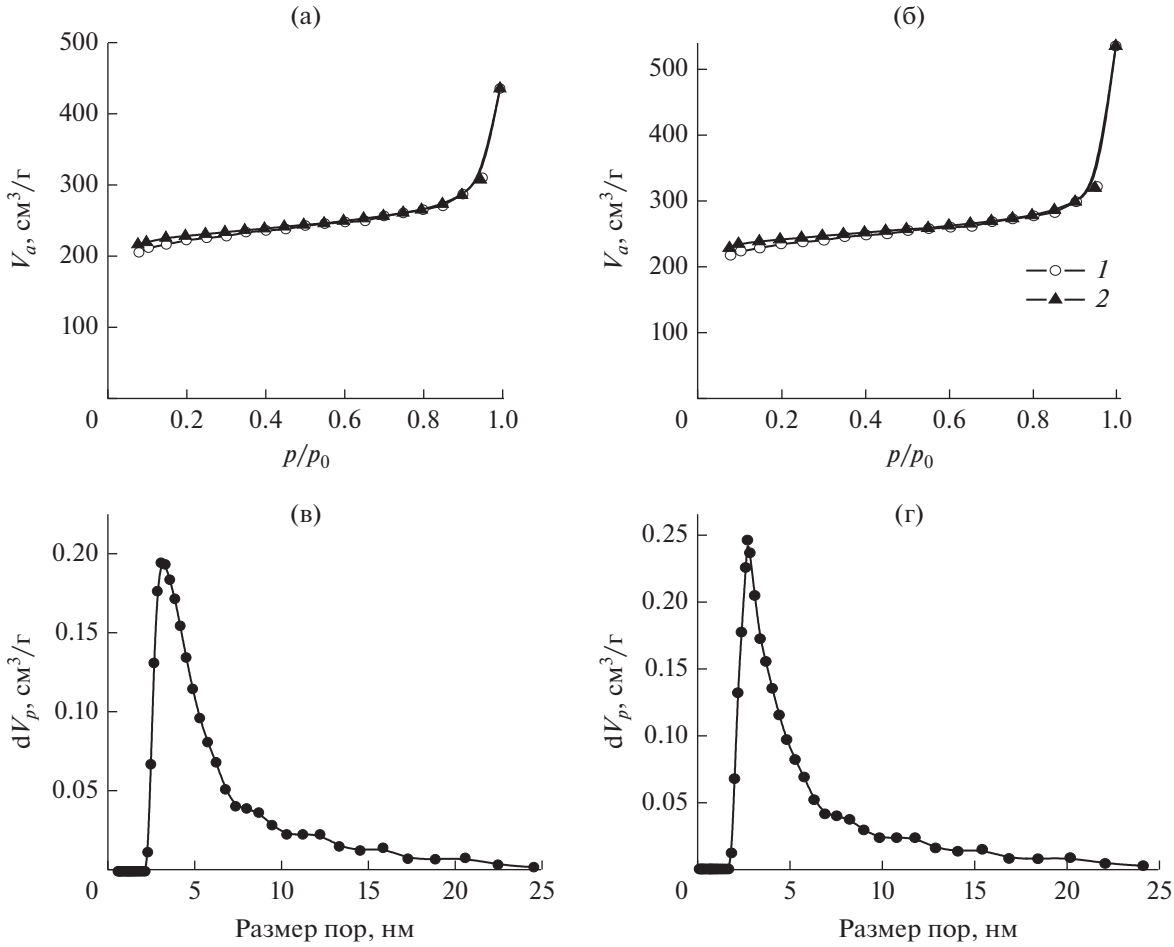

Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции N_2 (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) для Ni-модифицированного Al-МСКС (а, в) и Fe-модифицированного Al-МСКС (б, г): *1* – изотерма сорбции N_2, *2* – изотерма десорбции N_2.

ских соединений другими известными методами количество атомов наносимого дополнительного металла в несколько раз больше.

На рис. 8 представлена зависимость скорости реакции окисления тартразина пероксидом водорода при разной концентрации последнего. Видно, что скорость реакции окисления при фиксированной навеске катализатора (Ni- (кривая *1*) или Fe-модифицированных (кривая *2*)) Al-МСКС увеличивается с ростом $[H_2O_2]$ до 0.014–0.015 моль/л; дальнейшее увеличение концентрации окислителя способствует снижению скорости окисления азокрасителя. Последнее связано, по-видимому, с образованием менее реакционноспособной частицы по сравнению с гидроксил радикалом $OH_2^{\bullet}$ в результате взаимодействия $OH^{\bullet}$ с молекулой H_2O_2:

$$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}, \quad k_1 = 2.7\times10^7 \text{ л/(моль с)} \tag{1}$$

Зависимость константы скорости реакции каталитического окисления азокрасителя пероксидом водорода при разных значениях pH представлена на рис. 9. Видно, что при переходе от кислых до сильно щелочных сред скорость реакции окисления азокрасителя уменьшается. Это можно

Таблица 2. Результаты измерений сорбции N_2 биметаллических МСКС

Образец	Площадь поверхности, м^2/г	Размер пор, нм	Объем пор, см^3/г
Ni-Al-МСКС	833.3	3.38	0.70
Fe-Al-МСКС	1150.0	2.91	0.74
Al-МСКС [20]	1195.7	0.97	0.76

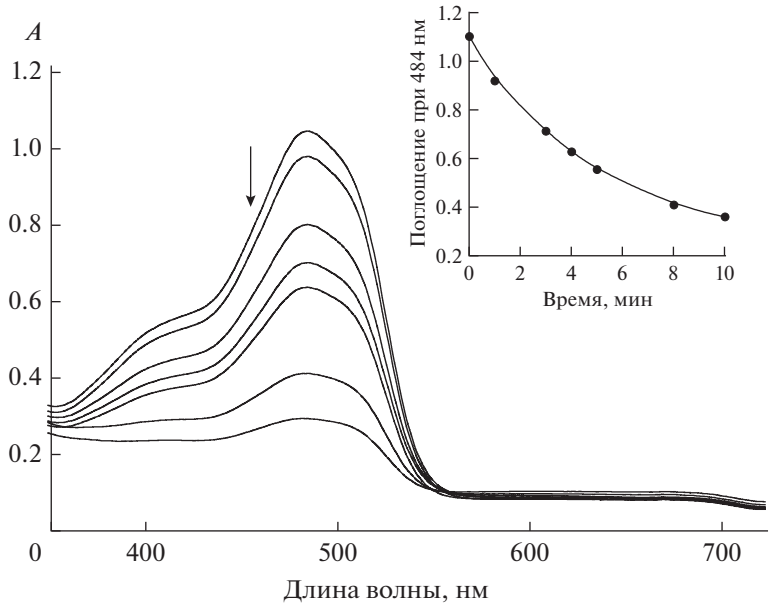

Рис. 6. Спектральные изменения красителя тартразина в процессе его каталитического окисления пероксидом водорода: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.01 г, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K, pH 5.4.

объяснить следующим образом. Хорошо известно, что оптимальное значение pH для образования свободных радикалов находится в диапазоне 2–3 [28]. Из-за наличия большого количества гидроксильных радикалов окисление азокрасителя тартразина протекает быстрее в кислой среде. С увеличением pH скорость депротонирования H_2O_2 возрастает. В сильно щелочных средах имеет место образование аниона HO_2^- и дезактивация гидроксил-радикала.

Для подтверждения гетерогенного характера протекания реакции окисления красителя пероксидом водорода в присутствии Ni- (Fe-)модифицированных Al-МСКС проведен следующий эксперимент. По достижении 20%-ной степени каталитического окисления азокрасителя катализатор был быстро отделен от реакционной смеси. Оставшийся раствор выдерживался при комнатной температуре в течение 8 ч, при этом периодически регистрировались электронные спектры погло-

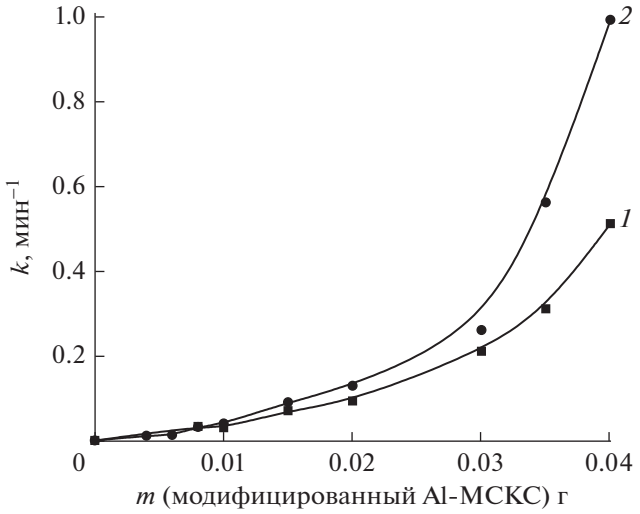

Рис. 7. Зависимости константы скорости каталитического окисления азокрасителя тартразина от навески Ni- (*1*) и Fe-модифицированных (*2*) Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K, pH 5.4.

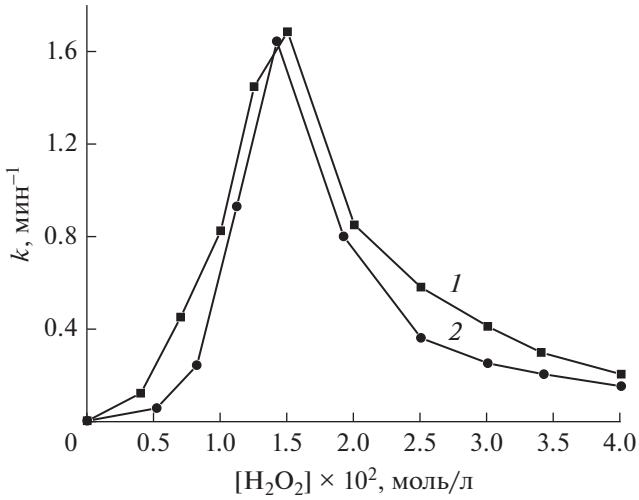

Рис. 8. Зависимости константы скорости каталитического окисления тартразина пероксидом водорода от концентрации последнего; *1* – в присутствии Ni-модифицированного Al-МСКС, *2* – Fe-модифицированного Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Fe-, Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.03 г, *T* = 298 K, pH 5.4.

щения красителя. Обнаружено, что в отсутствие катализатора реакция окисления азокрасителя не протекает.

Важным вопросом при изучении реакций, протекающих в присутствии гетерогенного катализатора, является возможность его регенерации. Влияние количества циклов регенерации на работоспособность катализатора показано на рис. 10 (на примере Ni-модифицированного Al-МСКС).

Установлено, что каталитическая активность Ni-модифицированного Al-МСКС не изменяется даже после третьего цикла. После четвертого цикла каталитическая активность Ni-модифицированного Al-МСКС снижается на 11%. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае Fe-модифицированного Al-МСКС (после четвертого цикла каталитическая активность снижается на 15%). Данные ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исходных образцов Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС и четырехкратно-используемых показали, что никаких изменений в структуре катализаторов не происходит.

Для доказательства участия гидроксил-радикала как окисляющего агента в исследуемой реакции изучено каталитическое окисление азокрасителя в присутствии добавки изопропилового спирта (0.2 М), взятого в качестве ловушки свободных радикалов. Установлено, что константа скорости изучаемой реакции снизилась вдвое по сравнению с таковой в отсутствие добавок изопропилового спирта. Таким образом, в реакции каталитического окисления тартразина окисляющей частицей является $OH^{\bullet}$.

На основании вышеизложенных результатов может быть предложен механизм реакции каталитического окисления тартразина пероксидом водорода, который заключается во взаимодействии между H_2O_2 и катализатором с образованием высокоактивных окислительных частиц – гидроксил-радикалов. Последние, атакуя молекулу красителя, приводят к образованию высокоактивного интермедиата, который далее разрушается до продуктов окисления по следующей схеме:

$$\text{катализатор} + H_2O_2 \rightarrow \rightarrow OH^{\bullet} + \text{катализатор}(OH^-), \quad (2)$$

$$OH^{\bullet} + \text{тартразин} \rightarrow \text{интермедиат}, \quad (3)$$

$$\text{интермедиат} \rightarrow \text{продукты окисления}, \quad (4)$$

$$\text{катализатор}\ (OH^-) + OH^{\bullet} \rightarrow \rightarrow \text{катализатор} + OH^-, \quad (5)$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O. \quad (6)$$

При одинаковых условиях проведения эксперимента каталитическая активность Fe-модифицированного Al-МСКС в реакции окисления азокрасителя тартразина выше в 2 раза по сравнению с таковой в случае использования Ni-модифицированного Al-МСКС. Вероятно, это связано с разной редокс-активностью нанесенных на поверхность Al-МСКС металлов. Очевидно, Fe-модифицированный Al-МСКС ($E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440$ В) является более сильным восстановителем, чем Ni-модифицированный Al-МСКС ($E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.250$ В),

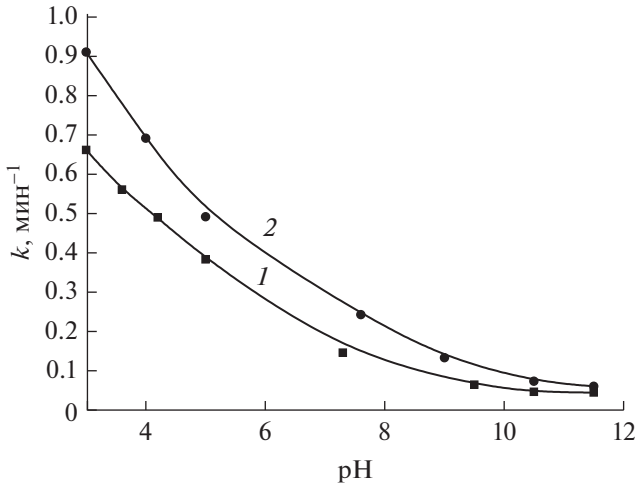

Рис. 9. Зависимости константы скорости каталитического окисления тартразина пероксидом водорода от pH; *1* – в присутствии Ni-модифицированного Al-МСКС, *2* – Fe-модифицированного Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Fe-, Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.03 г, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K.

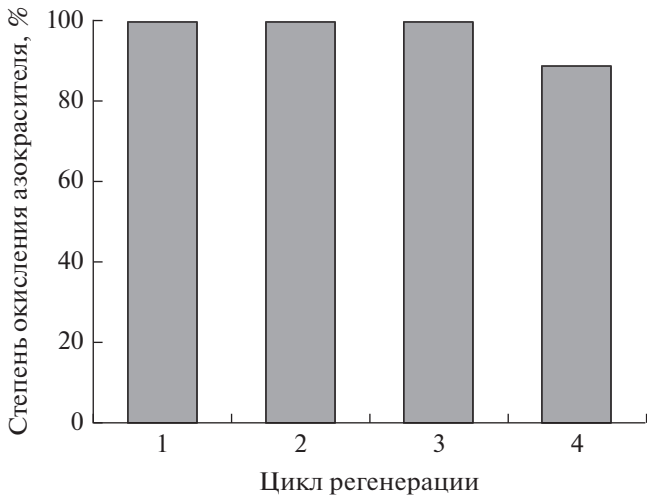

Рис. 10. Влияние количества циклов регенерации Ni-модифицированного Al-МСКС на степень каталитического окисления азокрасителя пероксидом водорода; $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *m*(Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.06 г, *T* = = 298 K.

поэтому он легче вступает в реакцию с пероксидом водорода, быстрее продуцируя тем самым активную окислительную частицу – гидроксил-радикал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены биметаллические каркасные соединения с использованием экологически безопасного метода магнетронного распыления – Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС. Последние охарактеризованы с использованием широкого спектра физико-химических методов: БЭТ, атомной силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии.

Установлено, что данные соединения по сравнению с монометаллическим Al-МСКС имеют более пористую структуру: размер пор при нанесении никеля на Al-МСКС увеличился в 3.5 раза, при нанесении железа – в 3 раза. В отличие от традиционных химических методов введения дополнительного металла в структуру монометаллического МСКС метод магнетронного распыления позволяет получить продукт с равномерным распределением слоя металла с регулируемой толщиной. Кроме того, существенным преимуществом данного метода является его экологическая безопасность за счет полного исключения образования химических отходов.

Изучена каталитическая активность полученных биметаллических каркасных соединений в реакции окисления азокрасителя тартразина пероксидом водорода. Установлено, что без катализатора окисление не протекает. Показано, что увеличение навески Ni-модифицированного Al-МСКС от 0.008 до 0.04 г приводит к росту константы скорости реакции, рассчитанной по уравнению первого порядка, в 15 раз; при использовании Fe-модифицированного Al-МСКС – в 30 раз. Каталитическая активность последнего в реакции окисления азокрасителя выше в 2 раза по сравнению с таковой в случае использования Ni-модифицированного Al-МСКС. Предположено, что это связано с разной редокс-активностью нанесенных на поверхность Al-МСКС дополнительных металлов.

Показано, что при переходе от кислых до сильно щелочных сред скорость реакции каталитического окисления красителя уменьшается. Последнее связано, по-видимому, с депротонированием H_2O_2, образованием аниона HO_2^- и дезактивацией гидроксил-радикала.

Выявлено, что Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС сохраняют высокую каталитическую активность даже после четырехкратного использования без каких-либо изменений в структуре.

Предложен механизм окисления азокрасителя пероксидом водорода в присутствии полученных металлокомплексов.

Таким образом, полученные биметаллические каркасные соединения могут быть рекомендованы к использованию в качестве эффективных и легко регенерируемых катализаторов реакции окисления (деструкции) органических красителей в кислых и нейтральных средах, а значит, деколоризации окрашенных сточных вод пищевой, косметической, фармацевтической и других отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glover T.G., Mu B.* Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and Applications. N.Y.: CRC Press, 2018. 542 p.
2. *Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al.* Metal-Organic Framework Structures: Adsorbents for Natural Gas Storage // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 9. P. 925–978. https://doi.org/10.1070/RCR4873
3. *Liu J., Chen L., Cui H., Zhang L., Su C.-Y.* Applications of Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6011–6061. https://doi.org/10.1039/x0xx00000x
4. *Wang L., Zheng M., Xie Z.* Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A conventional Platform with New Promise // J. Mater. Chem. B. 2018. V. 6. № 5. P. 707–717. https://doi.org/10.1039/C7TB02970E
5. *Jiao L., Seow J.Y.R., Skinner W.S., Wang Z.U., Jiang H.-L.* Metal–Organic Frameworks: Structures and Functional Applications // Mater. Today. 2018. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038
6. *Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.* Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization // Russ. Chem Rev. 2016. V. 85. № 3. P. 280–307. https://doi.org/10.1070/RCR4554
7. *Ertas I.E., Gulcan M., Bulut A., Yurderi M., Zahmakiran M.* Metal-Organic Framework (MIL-101) Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Highly Efficient Catalytic Material in the Phenol Hydrogenation // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 226. P. 94–103. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.048
8. *Tanabe K.K., Cohen S.M.* Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 2. P. 498–519. https://doi.org/10.1039/c0cs00031k
9. *Kou W.-T., Yang C.-X., Yan X.-P.* Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks for Chiral Gas Chromatography // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 37. P. 17861–17866. https://doi.org/10.1039/C8TA06804F
10. *Mandal S., Natarajan S., Mani P., Pankajakshan A.* Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications // Adv. Funct. Ma-

ter. 2020. V. 30. № 44.
https://doi.org/10.1002/adfm.202006291

11. *Smith S.J.D., Ladewig B.P., Hill A.J., Lau C.H., Hill M.R.* Post-Synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks that Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 7823–7829.
https://doi.org/10.1038/srep07823
12. *Yin Z., Wan S., Yang J. et al.* Recent Advances in Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: New Types and Tandem Reactions // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 500–512.
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.015
13. *Yang S., Peng L., Sun D.T.* A New Post-Synthetic Polymerization Strategy Makes Metal–Organic Frameworks More Stable // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 17. P. 4542–4549.
https://doi.org/10.1039/C9SC00135B
14. *Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А.* Модифицирование текстильных материалов нанесением нанопокрытий методом магнетронного ионно-плазменного распыления // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 3. С. 7–13.
15. *Li N., Lu W., Pei K., Yao Y., Chen W.* Formation of High-Valent Cobalt-Oxo Phthalocyanine Species in a Cellulose Matrix for Eliminating Organic Pollutants // Appl. Catal. B: Environ. 2015. № 163. P. 105–112.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.056
16. *Luo M., Lv L., Deng G., Li X., Xu A.* The Mechanism of Bound Hydroxyl Radical Formation and Degradation Pathway of Acid Orange II in Fenton-like Co^{2+}–HCO_3-System // Appl. Catal. A: General. 2014. № 469. P. 198–205.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.045
17. *Guo F., Xu J.Q., Jun L.* Kinetics Studies for Catalytic Oxidation of Methyl Orange over the Heterogeneous Fe/Beta Catalysts // Adv. Mater. Res. 2013. № 807–809. P. 361–364.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.807-809.361
18. *Qin L., Zhang G., Fan Z., Guo X., Liu M.* Templated Fabrication of Hierarchically Porous Fe–Ti Bimetallic Solid Superacid for Efficient Photochemical Oxidation of Azo Dyes under Visible Light // Chem. Eng. J. 2014. № 244. P. 296–306.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.082
19. *Cheng G., Huang X., Zhang H., Hu Y., Kan C.* Preparation of P(St-co-MAA)/CeO_2 Composite Microspheres Via Surface Carboxyl Oxidation Followed by in situ Chemical Deposition of CeO_2 and their Catalytic Application on Oxidative Degradation of Methyl Orange // RSC Adv. 2014. V. 49. № 55. P. 29042–29049.
https://doi.org/10.1039/C4RA01360C
20. *Власова Е.А., Найденко Е.В., Кудрик Е.В., Макарова А.С., Макаров С.В.* Эффективный метод синтеза алюмо- и цинксодержащих металлоорганических каркасных соединений // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 284–288.
https://doi.org/10.1134/S0020168515020181
21. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry. 6th ed. New York: Wiley& Sons. 2009. 424 p.
22. *Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G.* A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // Chem. Eur. J. 2004. № 10. P. 1373–1382.
https://doi.org/10.1002/chem.200305413
23. *Liu J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G.* Environmentally Friendly Synthesis of Highly Hydrophobic and Stable MIL-53 MOF Nanomaterials // Chem. Commun. 2013. № 49. P. 7430–7432.
https://doi.org/10.1039/C3CC42287A
24. *Rösler C., Esken D., Wiktor C., Kobayashi H.* Encapsulation of Bimetallic Nanoparticles into a Metal-Organic Framework: Preparation and Microstructure Characterization of Pd/Au@ZIF-8 // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. № 32. P. 5514–5521.
https://doi.org/10.1002/ejic.201402409
25. *Gotthardt M.A., Schoch R., Wolf S., Bauer M., Kleist W.* Synthesis and Characterization of Bimetallic Metal-Organic Framework Cu–Ru-BTC with HKUST-1 Structure // Dalton Trans. 2015. № 44. P. 2052–2056.
https://doi.org/10.1039/c4dt02491e
26. *Dhanya I., Sasi B.* A study on the Thermodynamics of Grain Growth in R.F. Magnetron Sputtered NiO thin Films // J. Coat. 2013. V. 2013. P. 1–6.
https://doi.org/10.1155/2013/981515
27. *Smirnov A., Hausner D., Laffers R., Schoonen M.* Abiotic Ammonium Formation in the Presence of Ni–Fe Metals and alloys and its Implications for the Hadean Nitrogen Cycle // Geochem. Trans. 2008. V. 9. № 5. P. 1–20.
https://doi.org/10.1186/1467-4866-9-5
28. *Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zaval A., Abdehdi R.* Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Degradation of Indigo Carmine in Acidic Aqueous Medium // Appl. Catal. B: Environ. 2006. № 67. P. 93–104.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.020