

УДК 546.05:542.973

ФОТОРЕАКЦИЯ ФЕНТОНА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ RR195 НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ MIL-53(Fe³⁺) И КОМПОЗИТЕ С ОКСИДОМ ГРАФЕНА

© 2025 г. Г. М. Кузьмичева¹, А. А. Гайнанова^{1,*}, Нгуен Ке Куанг¹,
Е. В. Храмов², Р. Д. Светогоров²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: ms.asenka1984@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 09.12.2024 г.

Металлоорганический полимер MIL-53(Fe) с составом каркаса [Fe(OH)(BDC)(H₂O)₂] и композит MIL-53(Fe)/GO (GO – оксид графена) получены сольвотермальным методом и охарактеризованы методами рентгенографии, рентгеновской абсорбционной и ИК-фурье-спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что MIL-53(Fe) в составе композита MIL-53(Fe)/GO отличается от исходного MIL-53(Fe) отсутствием примесной фазы (фаз), меньшим содержанием молекул воды, большим количеством растворителя и ионов Fe²⁺, а также морфологией и микроструктурой. В фотореакции Фентона степень разложения красителя RR195 в присутствии композита MIL-53(Fe)/GO превосходит степень разложения исходного MIL-53(Fe), которая практически не меняется после трех циклов фотопроцесса.

DOI: 10.31857/S0023476125030065, EDN: BDZDKY

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические каркасные полимеры (MOFs – metal-organic frameworks) – сравнительно новый класс гибридных материалов, состоящих из ионов или кластеров металлов, которые соединены между собой жесткими органическими молекулами (линкерами) и формируют одно-, двух- или трехмерные структуры. Материалы на основе MOFs применяются для хранения газа [1], доставки лекарств [2], в катализе [3], для удаления загрязняющих веществ из водной среды [4].

Сорту катиона и составу органического линкера уделяют большое внимание, так как благодаря их сочетанию реализуются структурное разнообразие MOFs, большая удельная поверхность, различный размер полостей и пор, что обеспечивает многообразие эксплуатационных свойств и возможность управления их характеристиками.

В последние десятилетия интерес вызывают MOFs с железом в составе (MOF(Fe)) благодаря его нетоксичности и магнитным свойствам, поэтому железосодержащие материалы могут быть легко извлечены и использованы повторно [5]. Соединения MOF(Fe) демонстрируют фотокаталитические свойства в реакции разложения загрязняющих

веществ в водных средах [6] и восстановления диоксида углерода [7]. MOF(Fe) с кислотными центрами Льюиса Fe³⁺ [8] используют в качестве активных катализаторов для различных химических реакций. Так, гидрирование стирола в этилбензол в присутствии FeBTC (1,3,5-бензолтрикарбоксилат железа(III)) достигло эффективности 99% [9]. В настоящее время нашло применение соединение MIL-53(Fe³⁺) с составом каркаса [Fe(OH)(BDC)(H₂O)₂] в роли фотокатализатора в реакциях разложения органических веществ, таких как метиленовый синий [10], родамин В [11] и *n*-нитрофенол [5].

В реакциях фотокаталитического разложения органических загрязнителей широко применимы реактивы Фентона на основе ионов Fe²⁺ (в том числе MIL-53(Fe³⁺, Fe²⁺)), способные под действием светового излучения активировать H₂O₂ с образованием гидроксид анион-радикала (OH[•]) с высоким окислительно-восстановительным потенциалом [11, 12]. Именно высокая степень образования радикалов OH[•] на поверхности частиц фотореактивов Фентона делает их более эффективными по сравнению с традиционными фотокатализаторами (TiO₂, ZnO) [13]. В целях улучшения переноса фотоиндуцированного заряда в фотореакции Фентона и подавления рекомбинации

фотоиндуцированных электронно-дырочных пар создают композиты на основе MIL-53(Fe^{3+} , Fe^{2+}) с углеродными нанотрубками [14], активированным углем [15], графеном [16], оксидом графена (GO) [17], SiO_2 [18], металлами [19]. Композиты MOFs/GO содержат большее число кислородсодержащих функциональных групп на поверхности оксида графена, основные из которых – эпоксидные (C–O–C), фенольные гидроксильные (–OH), карбоксильные (–COOH) и карбонильные группы (C=O), приводящие к полярным поверхностным свойствам оксида графена. Благодаря поверхностному составу слои оксида графена гидрофильны и легко расслаиваются в водных средах. Оксид графена характеризуется запрещенной зоной E_g , ширина которой зависит от отношения углерод–кислород [20], в отличие от графена с нулевой E_g .

Адсорбционные, каталитические, фотокаталитические (в том числе в фотореакциях Фентона) и другие эксплуатационные свойства MIL-53(Fe^{3+}) и MIL-53(Fe^{3+})/GO зависят от фазовой чистоты образцов, кристаллической структуры и состава функциональной фазы MIL-53(Fe^{3+} , Fe^{2+}), степени кристалличности и текстурных характеристик объекта, которые, в свою очередь, определяются способом (условиями) синтеза и/или обработки материала [21–24]. Зная корреляционные связи между функциональными и физико-химическими параметрами, можно объяснить определяемые структурой свойства MIL-53(Fe^{3+} , Fe^{2+}) и композита

MIL-53(Fe)/GO [21], а далее получать материал с необходимыми сочетаниями свойств.

Цель работы – аттестация образцов в системе MIL-53(Fe^{2+} , Fe^{3+})–оксид графена и установление обусловленности их фотокаталитических свойств в фотореакции Фентона при разложении азокрасителя реактивного красного RR195. Азокрасители, такие как реактивный красный RR195, используются в научных лабораториях, текстильной и других отраслях промышленности, они могут попадать в сточные воды (около 10–15%), что требует их эффективного удаления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез. Композит MIL-53(Fe)/GO приготовлен по схеме (рис. 1), описанной в [22]: готовый продукт после выдерживания в автоклаве фильтровали, промывали водой и ацетоном, а затем дважды промывали 95%-ным метанолом и сушили 12 ч при 80°C.

Оксид графена синтезирован путем химического окисления графита модифицированным методом Хаммерса [22]. Условия синтеза образцов с MIL-53(Fe) приведены на схеме (рис. 1): полученный осадок после выдерживания в автоклаве фильтровали, промывали водой и ацетоном и сушили в печи в течение 12 ч при 60°C (далее MIL-53(Fe)-I), часть которого затем дважды промывали 95%-ным метанолом и сушили 12 ч при 80°C (далее MIL-53(Fe)-II).

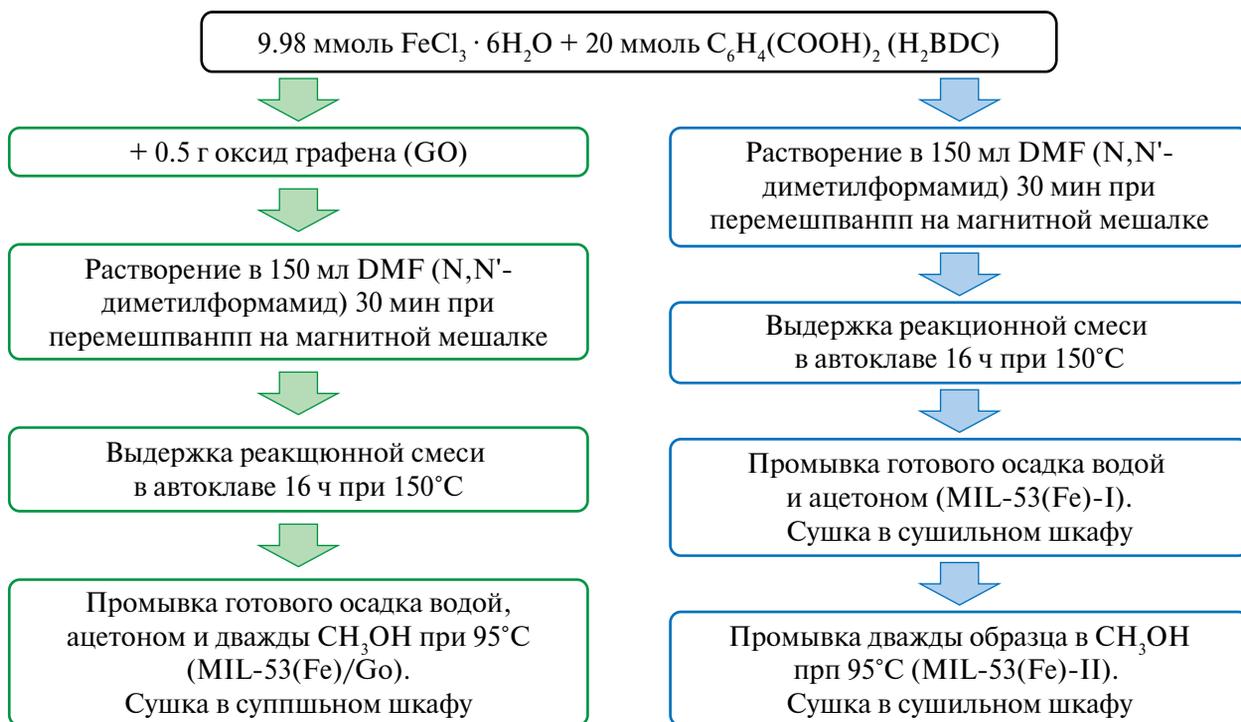


Рис. 1. Схема синтеза образцов MIL-53(Fe)/GO и MIL-53(Fe).

Рентгеновскую съемку образцов MIL-53(Fe)-I, MIL-53(Fe)-II и композита MIL-53(Fe)/GO проводили в НИЦ “Курчатовский институт” на пучке синхротронного излучения с $\lambda = 0.98004 \text{ \AA}$ из поворотного магнита накопителя “Сибирь-2”. Качественный анализ образцов выполнен с использованием порошковой и монокристаллической баз данных PDF4+, CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) и COD (Crystallography Open Database). Расчет параметров ячейки выполнен с помощью программы DiAna [25].

Инфракрасная спектроскопия экспериментальных образцов проведена на ИК-фурье-спектрометре Bruker EQUINOX 55 с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне частот $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия образцов (EXAFS/XANES) выполнена на станции “Структурное материаловедение” (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения по методике [26].

Микроструктура поверхности наночастиц и их агрегатов образцов с MIL-53(Fe) исследована методом растровой электронной микроскопии

(РЭМ) (микроскоп FEI Scios (США)) при ускоряющем напряжении менее 5 кВ в режиме детектирования обратно рассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп HITACHI-7500 (Japan)). Содержание элементов в композите MIL-53(Fe)/GO контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа на беззотном энергодисперсионном рентгеновском спектрометре EDAX.

Фотореакцию Фентона оценивали по реакции разложения красителя реактивного красного RR195 (исходная концентрация $C_0 = 100\text{--}150 \text{ мд}$) в присутствии образцов на основе MIL-53(Fe) (концентрация фотокатализатора 0.3 г/л) с добавлением H_2O_2 ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 136 \text{ мг/л}$) при облучении видимым светом (интервал длин волн $400\text{--}800 \text{ нм}$) по методике [27]. Источник излучения – четыре лампы по 15 Вт каждая, имитирующие солнечный свет.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограмме образца MIL-53(Fe)-I (рис. 2а) кроме пиков основной фазы MIL-53(Fe) (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 19.335(3)$, $b = 15.053(6)$,

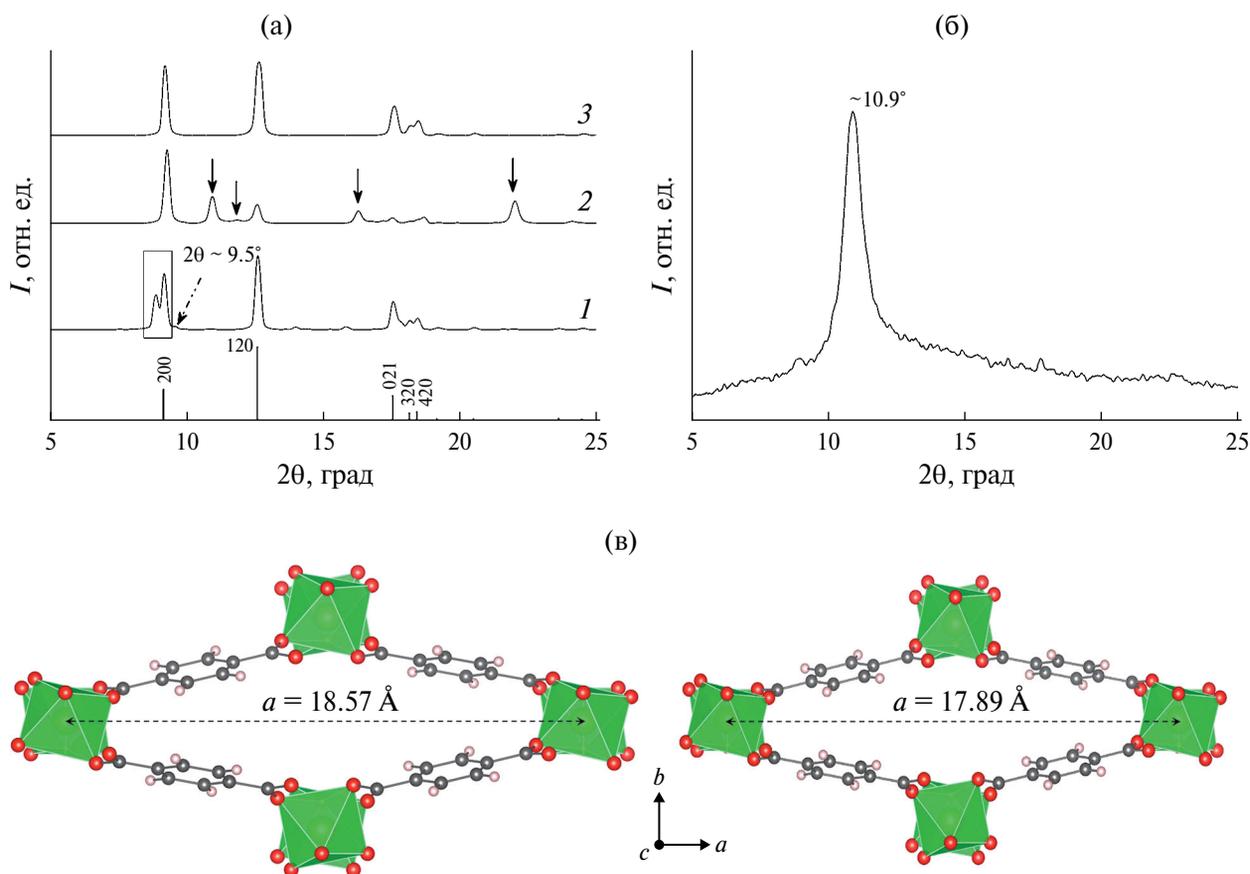


Рис. 2. Дифрактограммы экспериментальных образцов MIL-53(Fe)/GO (1), MIL-53(Fe)-I (2), MIL-53(Fe)-II (3) и теоретическая штрихграмма образца MIL-53(Fe) (пересчет на $\text{CuK}\alpha$) из базы данных CCDC № 690316 (а). Сплошными стрелками отмечены отражения примесной фазы/фаз, пунктирными – отражения оксида графена. Дифрактограмма оксида графена (б). Схематическое изображение изменения формы фрагмента каркаса MIL-53(Fe)/GO (в).

$c = 6.847(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.4(3)^\circ$, $V = 1980.40(3) \text{ \AA}^3$) присутствует большое количество дополнительных отражений, принадлежащих примесной фазе (или фазам с максимальным рентгеновским отражением при $2\theta = 11.11^\circ$ ($d_{\max} = 7.96 \text{ \AA}$)), растворяющейся в метаноле (схема синтеза на рис. 1), идентифицировать которую не представляется возможным из-за малого числа рефлексов.

Образец MIL-53(Fe)-II, полученный в результате промывки MIL-53(Fe)-I метанолом, однофазный (рис. 2а) с параметрами ячейки $a = 19.159(4)$, $b = 14.007(3)$, $c = 6.686(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.90(11)^\circ$, $V = 1781.29(7) \text{ \AA}^3$, что меньше геометрических размеров ячейки MIL-53(Fe)-I. Для сравнения приведена теоретическая штрихграмма образца MIL-53(Fe) (рис. 2а), рассчитанная по данным CCDC № 690316 для $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (в квадратных скобках – состав каркаса) (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 19.3197$, $b = 15.0362$, $c = 6.8351 \text{ \AA}$, $\beta = 96.305^\circ$, $V = 1973.5 \text{ \AA}^3$) [28].

На дифрактограмме композита MIL-53(Fe)/GO (рис. 2а) присутствуют все основные пики фазы MIL-53(Fe) ($a = 19.227(4)$, $b = 14.0981(21)$, $c = 6.767(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.7(5)^\circ$, $V = 1821.7(6) \text{ \AA}^3$). Но также основной пик 200 фазы MIL-53(Fe) расщепляется на два сателлитных (рис. 2а, прямоугольник): $2\theta = 9.517^\circ$ ($d_{200} = 9.285 \text{ \AA}$, $I_{200} = 41\%$;

$a_{200} = 2d_{200} = 18.57 \text{ \AA}$) и $2\theta = 9.882^\circ$ ($d_{200} = 8.943 \text{ \AA}$, $I_{200} = 71\%$; $a_{200} = 2d_{200} = 17.89 \text{ \AA}$). Такой характер “расщепления” дифракционного пика в области близких углов 2θ может быть вызван образованием изоструктурных фаз MIL-53(Fe) в MIL-53(Fe)/GO [22]. Пик при $2\theta \sim 9.5^\circ$ на дифрактограмме MIL-53(Fe)/GO (рис. 2а) относится к оксиду графена (рис. 2б) [22]. В зависимости от метода обработки оксида графена он может значительно смещаться в интервале углов $2\theta = 9.5^\circ - 12^\circ$, что вызвано замещением кислородных групп на поверхности оксида графена другими функциональными группами и/или взаимодействием с MIL-53(Fe) [22, 29–31]. Не исключено взаимодействие ионов железа в MIL-53(Fe) с ионами кислородсодержащих функциональных групп на “краях” слоя оксида графена или образование “сэндвич”-структуры MIL-53(Fe)/GO с расположением “молекул” MIL-53(Fe) между слоями оксида графена с большим межплоскостным расстоянием, которое выходит за пределы дифракционной картины.

При сравнении XANES-спектров образцов MIL-53(Fe)-I, MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO (рис. 3а) можно заметить, что форма прикраевых осцилляций и положение края поглощения аналогичны стандарту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$,

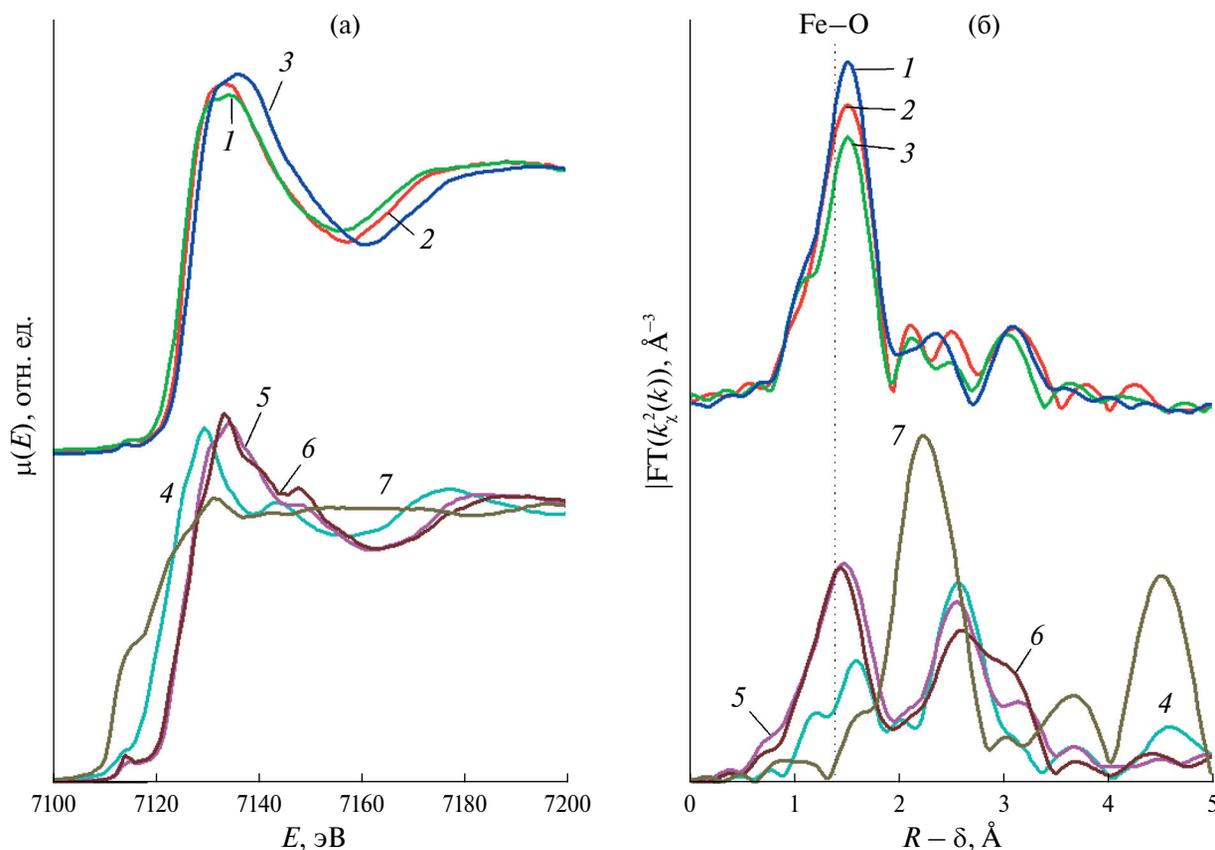


Рис. 3. XANES- (а) и EXAFS-спектры (б) на K -крае поглощения Fe образцов MIL-53(Fe)/GO (1), MIL-53(Fe)-I (2), MIL-53(Fe)-II (3) и стандартов FeO (4), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (6), Fe (7).

Таблица 1. Результаты односферного моделирования EXAFS-спектров экспериментальных образцов

Образец	КЧ	$R_{\text{Fe-O}}, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_f, \%$
MIL-53(Fe)/GO [27]	4.0	2.01 ± 0.01	0.0062	0.5
MIL-53(Fe)-I	4.5	2.01 ± 0.01	0.0059	0.9
MIL-53(Fe)-II [27]	4.9	2.00 ± 0.006	0.0067	0.2

Примечание. σ^2 – фактор Дебая, $R_{\text{Fe-O}}$ – межатомное расстояние Fe–O, R_f – R-фактор.

координационное число (КЧ) Fe = 6, координационный полиэдр – сжатый октаэдр вдоль оси третьего порядка, что свидетельствует о формальном заряде иона Fe³⁺ во всех образцах. В то же время их край поглощения сдвинут на сторону меньших значений энергии относительно края поглощения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем сдвиг выражен сильнее для MIL-53(Fe)-I и MIL-53(Fe)/GO. Из этого следует, что в образцах смешанный формальный заряд Fe (+2 и +3), причем в MIL-53(Fe)-I и MIL-53(Fe)/GO преобладают ионы Fe²⁺, а в MIL-53(Fe)-II – ионы Fe³⁺ (рис. 3а).

Спектр XANES образца MIL-53(Fe)-I (рис. 3а) по сравнению со спектром композита MIL-53(Fe)/GO имеет более резкие особенности (“белая линия”, минимум при ~7155 эВ). Это означает, что, несмотря на то что окружение атомов железа в обоих образцах сходно, в структуре MIL-53(Fe)-I оно более упорядочено или более однородно, чем в композите MIL-53(Fe)/GO.

Фурье-трансформанты EXAFS-спектров образцов MIL-53(Fe)-I, MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO также сходны между собой (рис. 3б): наблюдается один сильный пик, соответствующий кислородно-му окружению железа с формальным зарядом +2 и +3. В табл. 1 приведены структурные параметры, полученные подгонкой фурье-трансформант EXAFS-спектров в диапазоне 1–2 Å с использованием простой модели одного пути рассеяния Fe–O.

В структурах MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)-I КЧ Fe = 4.9 и 4.5 соответственно, что не исключает суперпозиций координационных полиэдров двух типов: с КЧ Fe = 4O + 2OH(Fe[O₄(OH)₂]) и КЧ Fe = 4O, но доля тетраэдров в MIL-53(Fe)-I больше (табл. 1). В структуре MIL-53(Fe)/GO, в свою очередь, КЧ Fe = 4O. Бóльшее содержание ионов Fe²⁺ на поверхности частиц композита MIL-53(Fe)/GO по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [27] обусловлено электронным взаимодействием функциональных OH-групп на поверхности оксида графена с ионами Fe³⁺ (Fe³⁺ + OH⁻ → Fe²⁺) в процессе синтеза композита MIL-53(Fe)/GO.

ИК-фурье-спектры образцов MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO (рис. 4) представлены характерными полосами валентных колебаний связей: ~2920–2850 см⁻¹ – валентные колебания связей C–H линкера и/или растворителя (диметилформид, ДМФА; (CH₃)₂N–CH=O), ~1740 см⁻¹ – связи C=O групп COO⁻, 1625.7 см⁻¹ – связи C=C при гибридизации sp²-типа [32–34].

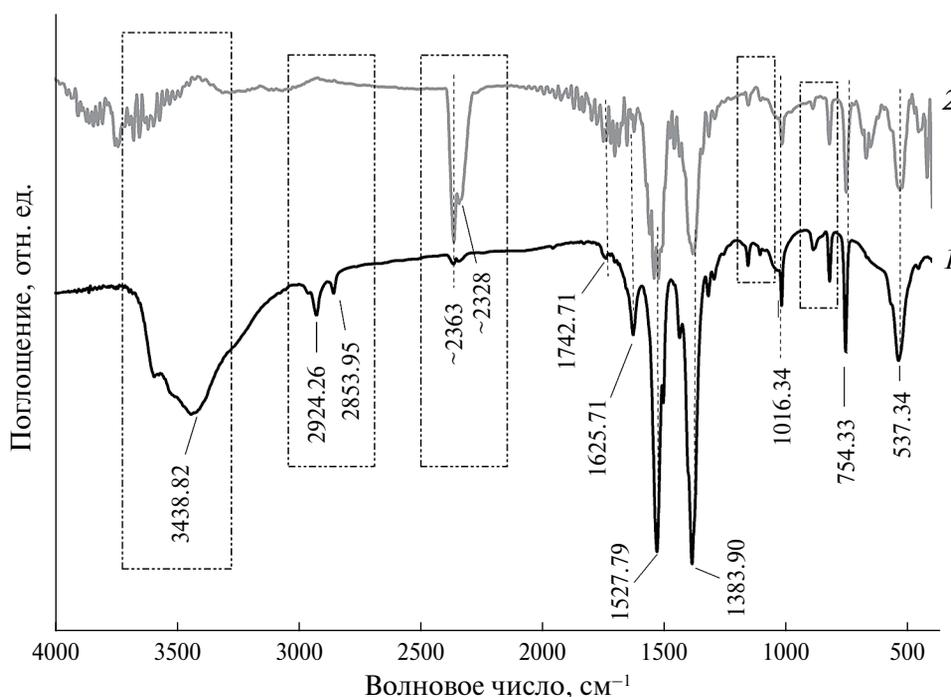


Рис. 4. ИК-фурье-спектры образцов MIL-53(Fe)-II (1) и MIL-53(Fe)/GO (2).

Дублет при 1542 и 1388 см^{-1} отнесен к симметричным и асимметричным колебаниям карбоксильных групп $-\text{COOH}$ соответственно, полосы 1020–1200 и 800–860 см^{-1} – к плоскостным и внеплоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ соответственно в 1,4-звеньях молекулы линкера, полоса при 1016.3 см^{-1} характеризует связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ линкера и/или оксида графена, $\sim 870 \text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания мостиковых групп OH в связях $\text{Fe}-\text{O}(\text{H})-\text{Fe}$, полоса при $\sim 755 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ бензольных колец, а полоса при $\sim 538 \text{ см}^{-1}$ характеризует связь $\text{Fe}-\text{O}$ (интенсивность полосы образца MIL-53(Fe)/GO меньше, чем MIL-53(Fe)) [32–34].

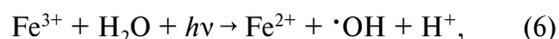
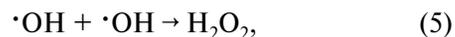
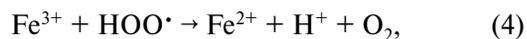
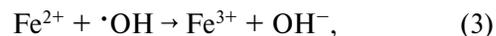
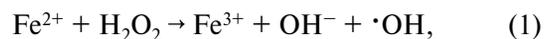
Полоса при 3438.8 см^{-1} в ИК-спектрах образцов с MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO характеризует колебания связей $\text{O}-\text{H}$ физически сорбированной воды на поверхности частиц, а дублет при ~ 2360 и $\sim 2320 \text{ см}^{-1}$ – колебания связей $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ молекулы растворителя ДМФА, причем MIL-53(Fe)/GO содержит больше ДМФА, чем MIL-53(Fe)-II , что сказывается на параметрах и объемах ячеек, которые больше у фазы MIL-53(Fe) в композите MIL-53(Fe)/GO . Все эти данные и расщепление пика 200 на дифрактограмме MIL-53(Fe)/GO ($a_{200} = 18.57$ и 17.89 \AA) (рис. 2в) свидетельствуют об “эффekte дыхания” [29], вызванном изменением числа “гостевых” молекул (в частности, ДМФА) в пустотах каркаса.

Образцы MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO отличаются морфологией и микроструктурой (рис. 5). На РЭМ-изображениях образца MIL-53(Fe)-II (рис. 5а) видны пластины и стержни разного размера (от 200 нм до 3 мкм) с гладкой поверхностью, острыми краями и множественными трещинами/переломами, что согласуется с данными ПЭМ образца MIL-53(Fe)-II (рис. 5в). Аналогичная морфология MIL-53(Fe) отмечена в [35, 36]. Наночастицы MIL-53 октаэдрической формы появляются при уменьшении pH маточного раствора (добавлении кислот) [35] и/или при увеличении температуры и длительности выдерживания реакционной смеси [22, 36].

На РЭМ-изображении композита MIL-53(Fe)/GO видны слои (листы) оксида графена толщиной 300–500 нм (рис. 5б). Данные ПЭМ свидетельствуют о формировании наночастиц MIL-53 размером 15–50 нм на поверхности оксида графена в композите (отмечены стрелками на рис. 5г). Эпоксидные группы на поверхности оксида графена, замещая оксидные группы MIL-53 [22], препятствуют разрастанию стержней MIL-53 и способствуют формированию частиц, близких по форме к сферическим. По данным рентгеноспектрального микроанализа и картирования по железу (рис. 5д) полимер MIL-53(Fe) равномерно распределен по поверхности оксида графена, но не исключается образование “сэндвич”-структуры MIL-53(Fe)/GO

с расположением “молекул” MIL-53(Fe) между слоями оксида графена.

Фотокаталитические свойства. Фотопроект Фентона включает в себя реакцию (1) и побочные реакции (2)–(7) [37]:



В темноте скорость реакции замедляется после полного превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} (1), поэтому для ускорения разложения органического вещества используют облучение светом (6), что отражается на кинетических кривых разложения применяемого в текстильной промышленности красителя RR195 на фотокатализаторах MIL-53(Fe)-II и MIL-53(Fe)/GO (рис. 6а) при облучении видимым светом (условия проведения фотореакции: $c_0 = 100$ моль/л, pH 5.5, объем вводимого в фотореакционную смесь H_2O_2 0.4 мл). Разложение красителя RR195 на композите MIL-53(Fe)/GO увеличивается значительно от 25 до 95% за 60 мин реакции после внесения в фотореакционную смесь 0.4 мл H_2O_2 (рис. 6а). Отметим, что в результате проведения контрольных экспериментов по разложению RR195 в отсутствие фотокатализаторов, но с добавлением в фотореакционную смесь 0.4 мл H_2O_2 и при облучении видимым светом практически не отмечалось уменьшения концентрации RR195 (с учетом погрешности метода). Композит MIL-53(Fe)/GO проявил немного бóльшую фотокаталитическую активность по сравнению с MIL-53(Fe)-II , что обусловлено меньшими размерами частиц MIL-53(Fe) в композите (данные РЭМ) и большим содержанием ионов Fe^{2+} на поверхности частиц MIL-53(Fe) (данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [27]).

На фотокатализаторе MIL-53(Fe)-II скорость фоторазложения RR195 увеличивается с ростом концентрации вводимого в фотореакционную смесь H_2O_2 ($c_0 = 100$ моль/л, pH 5.5) (рис. 6б) и при уменьшении pH ($c_0 = 100$ моль/л, 0.4 мл H_2O_2) от 7.5 до 3 (рис. 6в). В слабощелочной области pH 7.5 скорость фоторазложения RR195 значительно ниже, чем в кислотной (pH < 7), что обусловлено смещением равновесия реакций (1) и (3) при щелочных значениях pH в сторону реагентов и, соответственно, ее замедлением. Увеличение начальной концентрации красителя RR195 c_0 от 100 до 150 моль/л приводит к небольшому уменьшению

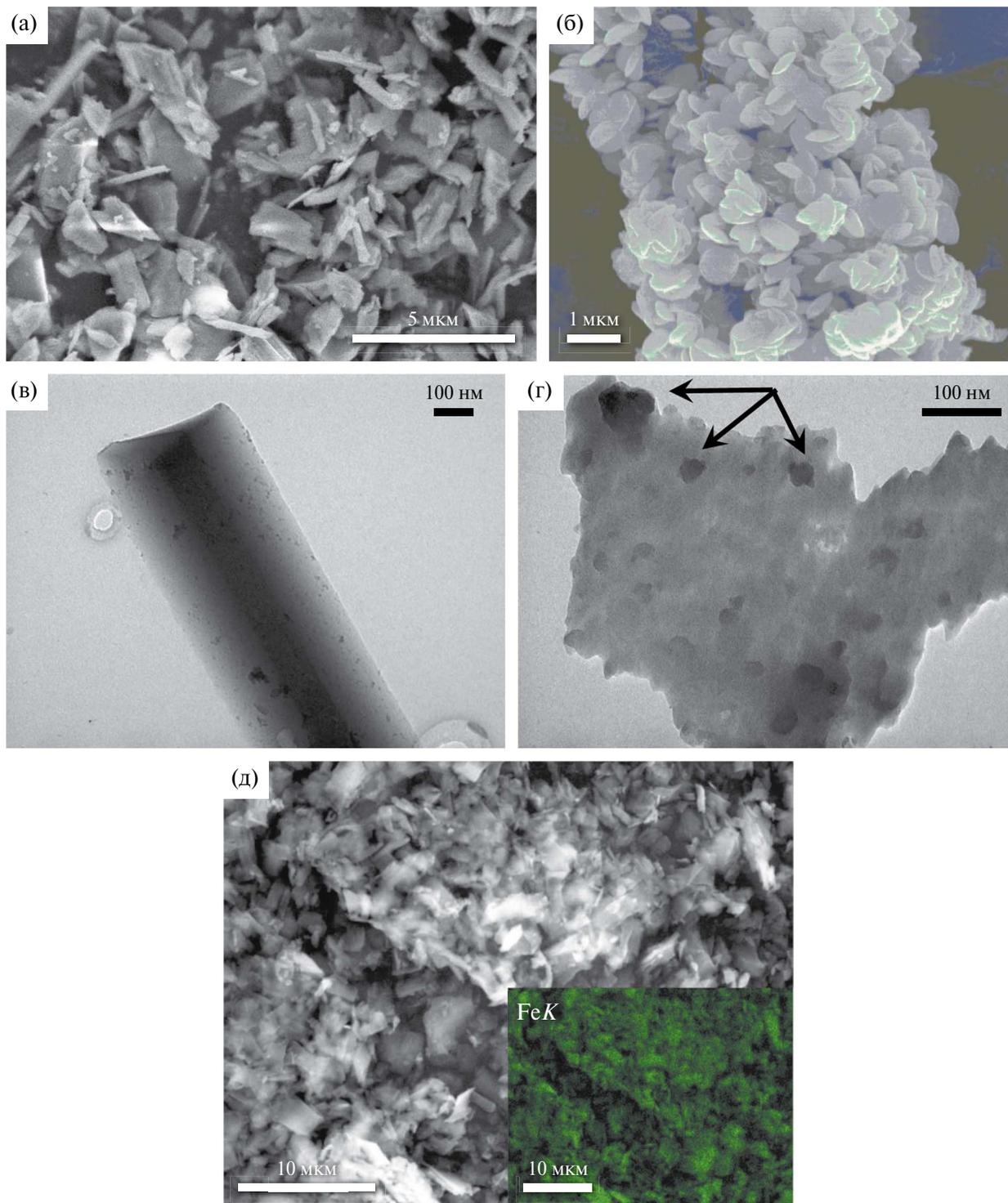


Рис. 5. РЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображения (в, г) образцов MIL-53(Fe)-II (а, в) и MIL-53(Fe)/GO (б, г) (стрелками отмечены наночастицы MIL-53(Fe)); РЭМ-изображение композита MIL-53(Fe)/GO с картированием по железу (д).

скорости фоторазложения красителя (рН 5.5, 0.4 мл H₂O₂) (рис. 6г).

Стабильность работы фотокатализатора MIL-53(Fe)/GO практически не изменилась после трех циклов фотокаталитической реакции

(рис. 6д), что свидетельствует о высокой стабильности и возможности повторного использования композита MIL-53(Fe)/GO для очистки вод.

Активность полученных фотокатализаторов с MIL-53(Fe) в реакции Фентона при разложении

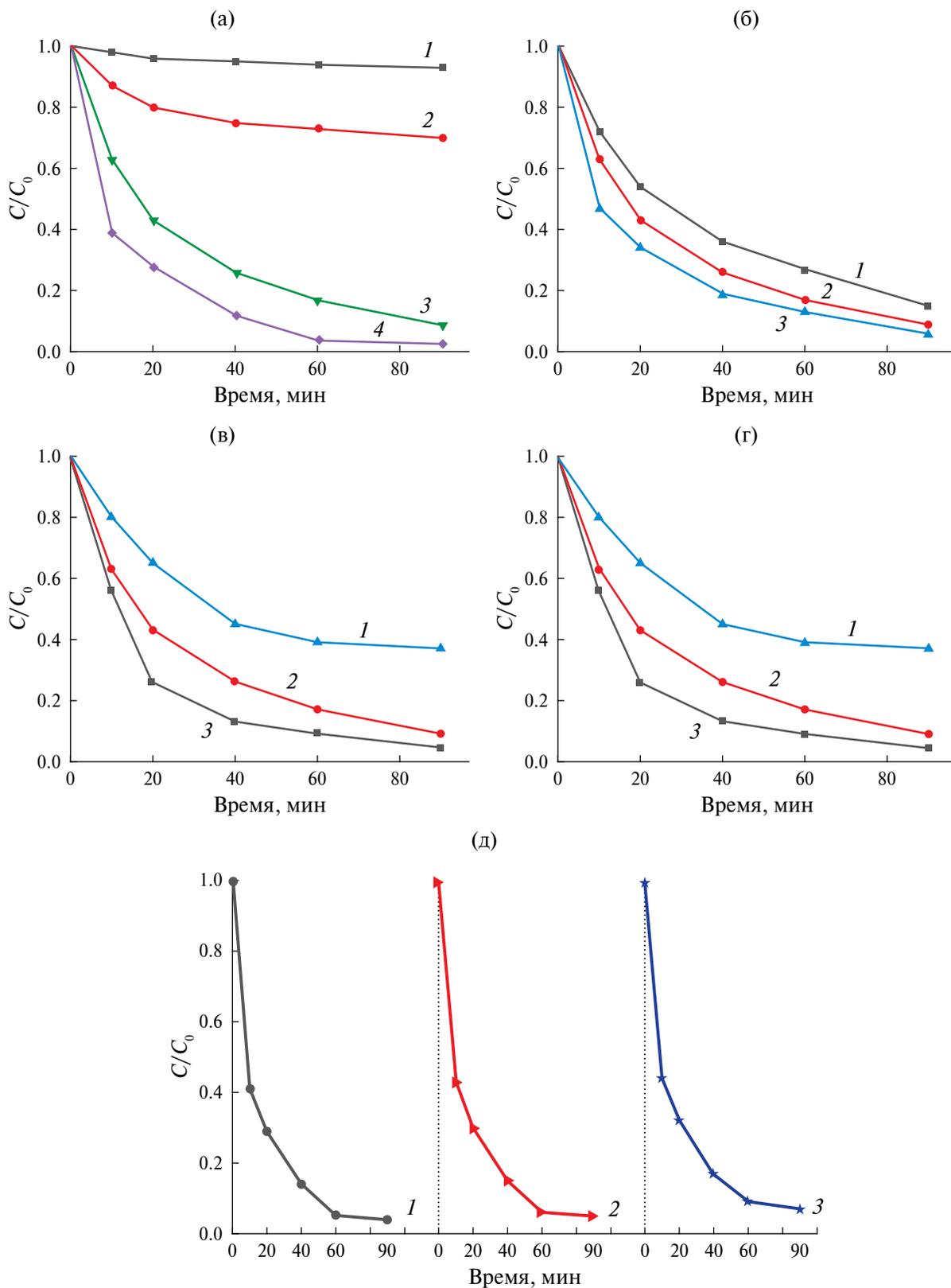


Рис. 6. Кинетические кривые фоторазложения красителя RR195: а – в присутствии H_2O_2 (1), фотокатализаторов MIL-53(Fe)/GO (2, 4) и MIL-53(Fe)-II (3) при введении в фотореакционную смесь 0.4 мл H_2O_2 (3, 4) и облучении видимым светом (1, 3, 4); б – при объеме вводимого в смесь H_2O_2 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 мл (3); в – pH смеси 3 (1), 5.5 (2), 7.5 (3); г – начальной концентрации RR195 150 (1), 125 (2), 100 мд (3); д – стабильность каталитической активности в первом (1), втором (2) и третьем (3) циклах фотореакции.

красителя RR195 значительно превышает активность композита MIL-53(Fe)/Fe₃O₄@TiO₂ в классическом фотокаталитическом процессе [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате характеристики синтезированных металлоорганических каркасных полимеров MIL-53(Fe) и композита на его основе MIL-53(Fe)/GO комплексом методов и в результате кристаллохимического анализа полученных данных установлено, что композит отличается от исходного MIL-53(Fe) составом, деталями кристаллической структуры и микроструктурой. В MIL-53(Fe), входящем в состав композита MIL-53(Fe)/GO, нет примесных фаз, присутствуют ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ (ионов Fe²⁺ больше, чем в исходном MIL-53(Fe)), которые находятся в тетраэдрическом окружении атомами кислорода (в исходном – тетраэдрическое и октаэдрическое окружение). Формирование композита MIL-53(Fe)/GO сопровождается изменением морфологии (сферические частицы в отличие от стержневидных и пластинчатых частиц исходного MIL-53(Fe)) и уменьшением размеров наночастиц (~15–50 нм и более 200 нм в исходном MIL-53(Fe)). Все эти особенности композита MIL-53(Fe)/GO (при прочих равных условиях) определили его более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с MIL-53(Fe) при разложении красителя реактивного красного RR195. Стабильность работы и активность композита сохранялись даже после трех циклов фотореакции Фентона, что делает материалы с MIL-53(Fe)/GO перспективными для очистки водных сред от ряда органических загрязнителей. Введение в пустоты каркаса структуры MIL-53(Fe) (размер пустоты ~17–19 Å) лекарственных препаратов позволит применять композит в качестве носителя для адресной доставки фармакологических препаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № FSFZ-2024-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qasem N.A.A., Ben-Mansour R., Habib M.A.* // Appl. En. 2018. V. 60. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
2. *Almási M., Zeleňák V., Palotai P. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 93. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.007>
3. *Wang C.-C., Zhang Y.-Q., Li J., Wang P.* // Appl. Catal. B. 2016. V. 193. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.030>
4. *Dhaka S., Kumar R., Deep A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 330.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>
5. *Zhang C., Ai L., Jiang J.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 3074.
<https://doi.org/10.1039/C4TA04622F>
6. *Wang C.-C., Li J.-R., Lv X.-L. et al.* // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 9. P. 2831.
<https://doi.org/10.1039/C4EE01299B>
7. *Al-Rowaili F., Jamal A., Ba-Shammakh M.S., Rana A.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 15895.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03843>
8. *Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 92. P. 11275.
<https://doi.org/10.1039/C2CC34329K>
9. *Trinh N.D., Hong S.-S.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 5450.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10378>
10. *Ai L., Zhang C., Li L., Jiang J.* // Appl. Catal. B. 2014. V. 148–149. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.056>
11. *Liang R., Shen L., Jing F. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 7. № 18. P. 9507.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b00682>
12. *Zhang Y., Zhou J., Chen J. et al.* // J. Hazardous Mater. 2020. V. 392. P. 122315.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122315>
13. *Dong C., Xing M., Zhang J.* // Front. Environ. Chem. 2020. V. 1. P. 8.
<https://doi.org/10.3389/fenvc.2020.00008>
14. *Xiong W., Zeng G., Yang Z. et al.* // Sci. Total Environ. 2018. V. 627. P. 235.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.249>
15. *Zhao W., Zheng Y., Cui L. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 371. P. 461.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.070>
16. *Yang Z., Xu X., Liang X. et al.* // Appl. Catal. B. 2016. V. 198. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.041>
17. *Vu T.A., Le G.H., Dao C.D. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 5261.
<https://doi.org/10.1039/C4RA12326C>
18. *Sarkar C., Basu J.K., Samanta A.N.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. P. 119621.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.007>
19. *Chen Q., Zhang J., Lu J., Liu H.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 31. P. 16400.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.252>
20. *Huang Z.-H., Liu G., Kang F.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 4942.
<https://doi.org/10.1021/am3013104>
21. *Vu H.T., Tran L.T., Le G.H. et al.* // Vietnam J. Chem. 2019. V. 57. № 6. P. 681.
<https://doi.org/10.1002/vjch.201900055>
22. *Wu Q., Liu Y., Jing H. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 390. P. 124615.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124615>

23. *Sert E., Yilmaz E., Atalay F.S.* // Anadolu University J. Sci. Technol. A. 2017. V. 18. № 5. P. 1107. <https://doi.org/10.18038/aubtda.328791>
24. *Chaturvedi G., Kaur A., Kansal S.K.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 27. P. 16857. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04312>
25. *Светогоров Р.Д.* Свидетельство № 2018661057 на программу для ЭВМ “Diana – Diffraction Analyzer” от 31.08.2018.
26. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
27. *Nguyen Q.K., Kuz'micheva G.M., Khramov E.V. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 1281. <https://doi.org/10.3390/cryst11111281>
28. *Millange F., Guillou N., Walton R.I. et al.* // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4732. <https://doi.org/10.1039/b809419e>
29. *Wu L., Chaplais G., Xue M. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 4. P. 1918. <https://doi.org/10.1039/c8ra08522f>
30. *Ain Q.T., Haq S.H., Alshammari A. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 901. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.91>
31. *Siburian R., Sihotang H., Lumban Raja S. et al.* // Oriental J. Chem. 2018. V. 34. № 1. P. 182. <https://doi.org/10.13005/ojc/340120>
32. *Nivetha R., Kollu P., Chandar K. et al.* // RSC Adv. 2019. V. 9. № 6. P. 3215. <https://doi.org/10.1039/c8ra08208a>
33. *Lis M.J., Caruzi B.B., Gil G.A. et al.* // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 713. <https://doi.org/10.3390/polym11040713>
34. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
35. *Quang T.T., Truong N.X., Minh T.H. et al.* // Topics Catal. 2020. V. 63. № 11–14. P. 1227. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01364-2>
36. *Pham D.D., Pham N.H.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2021. V. 2021. № 1. 5540344. <https://doi.org/10.1155/2021/5540344>
37. *Ameta R., Chohadia K.A., Jain A., Punjabi P.B.* // Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Academic Press, 2018. P. 49. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-810499-6.00003-6>
38. *Behraves N., Younesi H., Bahramifar N. et al.* // Eco-toxicol. Environ. Safety. 2024. V. 285. P. 117057. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.117057>

PHOTO-FENTON REACTION FOR THE DECOMPOSITION OF RR195 DYE IN THE PRESENCE OF THE METAL-ORGANIC POLYMER MIL-53(Fe³⁺) AND A COMPOSITE WITH GRAPHENE OXIDE

G. M. Kuz'micheva^a, A. A. Gainanova^{a,*}, Quang Ke Nguyen^a, E. V. Khramov^b, R. D. Svetogorov^b

^aMIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Avenue, Moscow, Russia, 119454

^bNational Research Center “Kurchatov Institute”, 1 Akademika Kurchatova pl., Moscow, Russia 123182

*E-mail: ms.asenka1984@mail.ru

Abstract. The metal-organic polymer of the composition Fe(OH)(BDC)×(H₂O)₂ – MIL-53(Fe) and the composite MIL-53(Fe)/GO (GO – graphene oxide) were obtained by the solvothermal method and characterized by X-ray diffraction and X-ray absorption and IR-Fourier spectroscopy, scanning electron microscopy. The presence of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in MIL-53(Fe) and MIL-53(Fe)/GO was established with a higher content of Fe²⁺ ions in MIL-53(Fe)/GO, which helps to increase the efficiency of the decomposition reaction of the RR195 dye, which is actively used in textile industry for dyeing fabrics in the photo-Fenton reaction.