

Научная статья
УДК 543.54; 544.72; 544.576; 544.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009

ВЗАИМОСВЯЗЬ МИКРОСТРУКТУРЫ НОСИТЕЛЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Елизавета Александровна Копыш¹, Татьяна Федоровна Кузнецова²,
Владимир Геннадьевич Прозорович³, Андрей Иванович Иванец⁴

^{1–4}Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

¹liza_kopusch@mail.ru

²tatyana.fk@gmail.com

³vladimirprozorovich@yahoo.com

⁴andreiivanets@yandex.by

Аннотация

С использованием темплатного золь-гель метода получены комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы. Установлены оптимальные условия жидкофазной адсорбции красителя метиленового синего (МВ). Показано, что максимальные значения адсорбционной емкости и эффективности удаления МВ данными адсорбционными системами составили 37,7–46,1 мг/г и 81–99 % соответственно. Изотермические данные адсорбции красителя на SBA-15 и M41S нормируются адсорбционной кривой Фрейндлиха, подходящей для неоднородной поверхности и многослойной адсорбции, а сам процесс — кинетическим уравнением псевдвторого порядка.

Ключевые слова:

мезопористый кремнезем, упорядоченная система пор, окисление по Фентону, гетерогенный катализатор, адсорбция

Благодарности:

статья выполнена при поддержке республиканского бюджета Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 годы по заданию 2.1.02 «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Финансирование:

задание 2.1.02. ГПНИ «Сорбционные, каталитические и мембранные материалы для водоочистки и водоподготовки».

Для цитирования:

Копыш Е. А., Кузнецова Т. Ф., Прозорович В. Г., Иванец А. И. Взаимосвязь микроструктуры носителя и функциональных свойств железокремнеземных наноконкомпозитов в окислительной деструкции органических поллютантов в водных средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 56–61. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009.

Original article

RELATIONSHIP BETWEEN THE MICROSTRUCTURE OF THE CARRIER AND THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF IRON-SILICA NANOCOMPOSITES IN OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC POLLUTANTS IN AQUEOUS ENVIRONMENTS

Lizaveta A. Kapysh¹, Tatyana F. Kouznetsova², Vladimir G. Prozorovich³, Andrei I. Ivanets⁴

^{1–4}Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

¹liza_kopusch@mail.ru

²tatyana.fk@gmail.com

³vladimirprozorovich@yahoo.com

⁴andreiivanets@yandex.by

Abstract

Using the template sol-gel method, combined iron-silica and silica mesophases were obtained. Optimum conditions for liquid-phase adsorption of methylene blue (MB) dye were established. It was shown that the maximum values of adsorption capacity and MB removal efficiency by these adsorption systems were 37.7–46.1 mg/g and 81–99 %, respectively. Isothermal data for dye adsorption on SBA-15 and M41S are normalized by the Freundlich adsorption curve suitable for a non-uniform surface and multilayer adsorption, and the process itself is normalized by a pseudo-second-order kinetic equation.

Keywords:

mesoporous silica, ordered pore system, Fenton oxidation, heterogeneous catalyst, adsorption

Acknowledgements:

this work was supported by the republican budget of the State Scientific Research Program "Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry" for 2021–2025 under task 2.1.02 "Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment".

Financing:

task of SSRP 2.1.02 "Sorption, catalytic and membrane materials for water purification and water treatment".

For citation:

Kapysh L. A., Kouznetsova T. F., Prozorovich V. G., Ivanets A. I. Relationship between the microstructure of the carrier and the functional properties of iron-silica nanocomposites in oxidative destruction of organic pollutants in aqueous environments // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 56–61. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.009.

Введение

Разработка эффективного и устойчивого гетерогенного катализатора Фентона обладает значительным потенциалом для улучшения технологии очистки сточных вод, в частности от органических красителей. В данной статье представлены новые нанокompозитные материалы, интегрирующие наночастицы Fe_3O_4 в кремнеземные мезопористые молекулярные сита. Сочетание компонентов Fe и Si в железокремнеземных нанокompозитах направлено не только на усиление разложения органического красителя, но и на решение проблем, связанных с восстановлением и стабильностью катализатора. Восстановление и стабильность свойств полученных нанокompозитов являются их уникальной особенностью, обеспечиваемой вариативностью способа получения для разных диаметров пор, т. е. за счет адаптации размера пор, делающей эти продукты очень ценными. Значение их промышленного производства трудно переоценить, поскольку прикладная сторона массового использования в значительной степени ориентирована на конкретные области с высокой добавленной стоимостью процесса, к каким относится, например, микрогетерогенный катализ. В последние годы было проведено большое количество исследований по потенциальным модификациям и использованию обычного и легированного активным металлом мезопористого оксида кремния (IV) или пористого углеродного материала, что подтверждает желательность спроса на такое производство.

Цель настоящей работы — установить взаимосвязи микроструктуры носителя и функциональных свойств железокремнеземных нанокompозитов в окислительной деструкции органических поллютантов в водных средах.

Материалы и методы

В результате работы были синтезированы нанесенные на силикагель железные и железоксидные катализаторы типа Фентона и усовершенствована технология их приготовления. Комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы получали золь-гель методом. Ксерогели прокаливали в течение 2 ч в электропечи при температуре 650 °С в воздушной среде. Перед измерением изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) образцы сушили при температуре 250 °С в течение 1 ч в высоком вакууме ($p < 0,01$ Па). Полученные изотермические данные низкотемпературной адсорбции-десорбции азота нормировали, т. е. подгоняли к стандартным моделям адсорбции. Работа относится к области исследований, посвященных поиску новых методов адаптации мезоструктуры материалов для оптимизации таких свойств, как каталитическая и адсорбционная активность. Для расширения и улучшения практических приложений адсорбционных материалов необходимо увеличить значения их удельной поверхности A_{BET} и объема пор. Кремнеземы групп M41S и SBA-15 синтезировали эндотемплатным методом с использованием цилиндрических мицелл катионных и неионогенных сурфактантов, которые служили шаблонами и с помощью которых повышали значения A_{BET} . Образцы имеют только цилиндрические поры. Достигнутый минимальный диаметр пор в материалах типа M41S составляет $\approx 2,0$ нм с максимальным значением $A_{\text{BET}} \approx 1200$ м²/г у MCM-48 и 600 м²/г у SBA-15.

Измерение структурных параметров проводили в автоматизированной рентгеновской дифракционной установке Bruker ADVANCE D8 (Bruker Optik GmbH, Германия) методом рентгеновской порошковой дифракции с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ в геометрии Брэгга – Брентано. Материалы исследовали в диапазоне малых углов от 1,0 до 10,0°. Сравнение свойств проводили на обычных лабораторно синтезированных аналогах MCM-48 и SBA-15 как основных представителей семейства упорядоченных мезопористых кремнеземов с идентичной гексагональной структурой симметрии $p6mm$ согласно методам в работах [1–3].

Синтезированные мезофазы M41S использовали далее в качестве основы для адсорбции катионоактивного красителя — метиленового синего. Изучали влияние условий эксперимента на адсорбционную способность MB по значению pH раствора, времени контакта, исходной концентрации красителя, количеству адсорбента. Для исключения влияния конкурирующего процесса адсорбции образцы индивидуальных силикатных и комбинированных железосиликатных мезофаз типа Fe@SBA-15 и Fe@MCM-48 насыщали раствором метиленового синего в темноте в течение 90 мин. Адсорбционные свойства образцов изучали в статических условиях при $V/m = 500$ см³/г

с использованием модельного раствора метиленового синего с концентрацией $C(MB) = 160$ мг/л, $pH = 9,0$. Пластиковые пробирки с внесенными 40 мг адсорбента и 10 мл раствора MB помещали в термостатируемый шейкер ES 20/60 (BioSan, Литва) при $T = 25$ °C и перемешивали со скоростью 200 об/мин. При отборе проб исследуемый раствор отделяли от адсорбента в течение 5 мин на лабораторной центрифуге Rotofix 32A (Hettich, Германия). Исходную C_0 и равновесную C_{eq} концентрации красителя определяли методом абсорбционной спектrophотометрии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах на спектрофотометре SP-8001 (Metertech Inc., Тайвань) при характеристической длине волны $\lambda = 669$ нм. Сорбционную емкость q и степень извлечения α рассчитывали по уравнениям (1) и (2):

$$q = (C_0 - C_{eq}) V/m, \quad (1)$$

$$\alpha = ((C_0 - C_{eq}) 100)/C_0, \quad (2)$$

где C_0 и C_{eq} — исходная и равновесная концентрация метиленового синего соответственно; V — объем модельного раствора загрязнителя; m — масса адсорбента.

Результаты и обсуждение

Для установления взаимосвязи микроструктуры носителя MCM-48 и SBA-15 и функциональных свойств железокремнеземных нанокмозитов проводили эксперименты по определению адсорбционной емкости образцов. Кинетические кривые и параметры (экспериментальные и теоретические) адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением FeSi (0-100), (1-99), (5-95) и (25-75), рассчитанные с использованием уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка (PFO и PSO соответственно), представлены на рис. 1 и 2, а также в табл. 1 и 2.

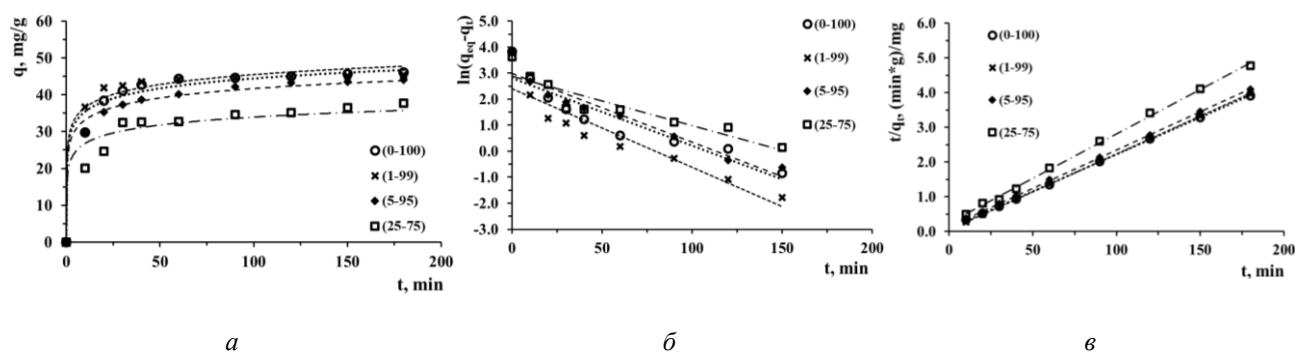


Рис. 1. Влияние времени контакта (а) и нормирование кинетики адсорбции метиленового синего уравнениями PFO (б) и PSO (в) для комбинированных железосиликатных мезофаз типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si

Различные модели изотерм жидкофазной адсорбции основаны на различных предположениях. Так, изотерма Ленгмюра предполагает однослойную адсорбцию на однородной поверхности с определенным числом адсорбционных участков. Модель Фрейндлиха подходит для неоднородной поверхности и применяется для многослойной адсорбции. Обе модели являются наиболее используемыми изотермическими моделями для определения характеристик адсорбентов. С помощью анализа изотерм жидкофазной адсорбции MB полученными нанокмозитными адсорбентами была обоснована большая пригодность адсорбционной кривой Фрейндлиха.

Физисорбционная природа процесса адсорбции метиленового синего на SBA-15 и MCM-48 доказана путем оценки термодинамических свойств параметров $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$, $\Delta G^\circ < 0$ [4]. Характеристика нанокмозитов позволила аргументировать, что, во-первых, адсорбция метиленового синего происходит в гексагонально упакованных каналах пористой мезофазы, во-вторых, и физи-, и хемосорбция включаются

в процесс жидкофазной адсорбции и, в-третьих, данный процесс связан с синергизмом действия электростатических сил, сил водородного связывания и др. Поскольку модели *PFO* и *PSO* являются наиболее используемыми моделями в исследованиях кинетики жидкофазной адсорбции, для расчета кинетических параметров в соответствии с данными моделями использовали уравнения как в линейном, так и в нелинейном виде.

Из табл. 2 видно, что Fe@SiO_2 работает лучше, чем SiO_2 , при адсорбции, поскольку быстро, в течение 2 мин, снижает цветность раствора на 85 %, по-видимому, за счет включения Fe(III) в кремнеземный каркас и улучшения дисперсности материала. В присутствии как Fe@SiO_2 , так и H_2O_2 , 99 % цвета удаляется в течение 30–40 мин. При оптимальных условиях метиленовый синий просто разлагается до растворимых бесцветных органических веществ, а не полностью минерализуется. Во время обработки растворяется только около 1 % железа. Тем не менее обнаружено, что в процессе повторного использования при увеличении времени происходит серьезное выщелачивание железа. Таким образом, повышение стабильности форм железа и повышение каталитических характеристик Fe@SiO_2 могут быть следующими темами для изучения.

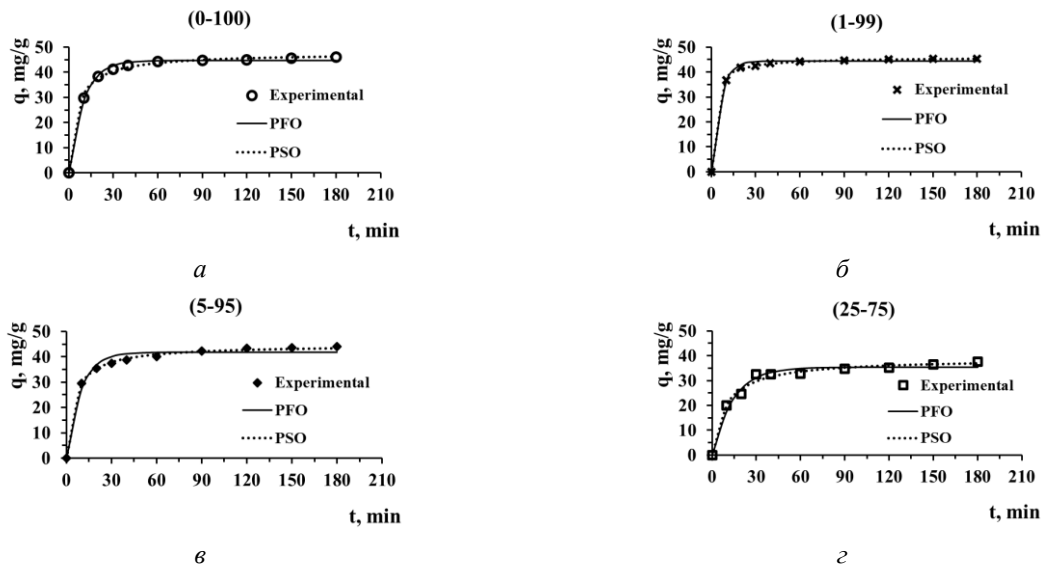


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнений *PFO* и *PSO* кинетические кривые адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si : 0/100 (а); 1/99 (б); 5/95 (в) и 25/75 (г)

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнений *PFO* и *PSO* кинетические параметры адсорбции метиленового синего на комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 с различным молярным соотношением Fe/Si

Образец	$\text{Fe/Si} = (0-100)$	$\text{Fe/Si} = (1-99)$	$\text{Fe/Si} = (5-95)$	$\text{Fe/Si} = (25-75)$
q , мг/г	46,1	45,4	44,0	37,7
α , %	99	98	95	81
Параметр	Модель псевдопервого порядка			
q_{eq} , мг/г	12,2	11,1	19,8	17,9
k_1 , мин ⁻¹	0,0991	0,0302	0,0264	0,0190
R^2	0,8801	0,8628	0,9352	0,8439
	Модель псевдвторого порядка			
q_{eq} , мг/г	47,2	45,9	45,5	39,1
k_2 , г (мг мин) ⁻¹	0,0044	0,0094	0,0034	0,0026
h , мг (мин г) ⁻¹	9,833	19,685	7,087	3,986
R^2	0,9999	1,0000	0,9998	0,9983

Таблица 2

Степень (α , %), коэффициент аппроксимации (R^2) и кажущаяся константа скорости (k' , мин⁻¹) каталитической деградации метиленового синего на индивидуальных силикатных и комбинированных железосиликатных мезофазах типа Fe@SBA-15 и Fe@MCM-48

Образец	α , %	R^2	(k' , мин ⁻¹)
Модельный раствор метиленового синего	11,0	0,8795	0,0023
(0–100) SBA-15	43,0	0,9925	0,0114
(25–75) Fe@SBA-15*	100,0	0,9537	0,0844
(0–100) MCM-48	11,0	0,9900	0,0026
(25–75) Fe@MCM-48	25,0	0,9042	0,0067

* 30 мин.

Подводя итоги и основываясь на всестороннем обзоре последних разработок в области молекулярных сит и композитных материалов для адсорбции красителей, можно утверждать, что якорные металлические центры и их размещение играют одинаково важную роль в создании композитных материалов на основе кремнеземных молекулярных сит, использующих преимущества высокой поверхности, настраиваемой пористости и стабильности. На основе анализа нанокомпозитов в виде комбинации каталитических реагентов Фентона с упорядоченным мезопористым кремнеземом и выяснения возможностей создания изолированных активных центров с одинаковыми свойствами можно предположить, что разновидности металла, диспергированного на мезопористом кремнеземном носителе, существуют либо в виде ионов, частично замещающих ионы Si^{4+} в решетке, либо в виде аморфных и малых наноструктур с размерами порядка 1,5–2,0 нм. При этом необходимо отметить важную роль координации ионов Fe^{3+} в фотокаталитической деградации метиленового синего, поскольку фотокаталитическая активность у Fe@SBA-15 равно, как и относительное количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом положении, выше, чем у Fe@M41S. При этом удельные поверхности кремнеземного носителя SBA-15 ($A_{\text{ВЕТ}}$ 400–600 м²/г) ниже, чем у MCM-48 ($A_{\text{ВЕТ}}$ 800–1200 м²/г). Несомненно, что выбор активного металлического центра наделяет композиты большими возможностями:

1) композиты Fe@SiO₂ используют преимущества регулируемой структуры с большой удельной поверхностью и стабильностью и, хотя данные материалы показывают отличную адсорбцию, им еще предстоит пройти определенный путь для расширения применения в адсорбции красителей разной природы, сопряженной с гетерогенным катализом;

2) прогнозирование возможных структурных дефектов является хорошей возможностью для улучшения адсорбционных характеристик, поскольку их определение и количественная оценка важны в повышении адсорбционной способности, при этом сочетание результатов исследования и вычислительных методов также актуально для раскрытия механизмов образования дефектов;

3) регенерация и повторное использование вместе с магнитной сепарацией являются показателями для дальнейшего рассмотрения материалов в качестве усовершенствованных железосодержащих катализаторов на основе молекулярных сит.

Выводы

С использованием темплатного золь-гель метода получены комбинированные железокремнеземные и кремнеземные мезофазы. Оптимальные условия жидкофазной адсорбции определены как комнатная температура (20 ± 1 °C), pH 9 и время контакта 40 мин. Максимальные значения адсорбционной емкости и эффективности удаления MB адсорбционными системами составляют 37,7–46,1 мг/г и 81–99 % соответственно. Из кинетических данных следует, что процесс адсорбции метиленового синего на MCM-48 и SBA-15 происходит в соответствии с кинетическим уравнением псевдотортого порядка. Фотокаталитическая активность у Fe@SBA-15 равно, как и относительное количество ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом положении, выше, чем у Fe@MCM-48. При этом удельные поверхности кремнеземного носителя SBA-15 ниже, чем у MCM-48.

Список источников

1. Verma P., Kuwahara Ya., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous *SBA-15* silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12. P. 11333–11363.
2. Chircov C., Spoială A., Păun C., Crăciun L., Ficăi D., Ficăi A., Andronescu E., Turculeț S.C. Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents // *Molecules*. 2020. Vol. 25 (17). P. 3814. doi.org/10.3390/molecules25173814.
3. Travaglini L., De Cola L. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles Using Bile Acids as Cosurfactants // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30. P. 4168–4175.
4. Thome A. G., Harms C., Roessner F. Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption // *Chem. Ing. Tech.* 2017. Vol. 89 (7). P. 944–948. doi:10.1002/cite.201600168.

References

1. Verma P., Kuwahara Ya., Mori K., Raja R., Yamashita H. Functionalized mesoporous *SBA-15* silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*, 2020, vol. 12, pp. 11333–11363.
2. Chircov C., Spoială A., Păun C., Crăciun L., Ficăi D., Ficăi A., Andronescu E., Turculeț S.C. Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 17, p. 3814. doi.org/10.3390/molecules25173814.
3. Travaglini L., De Cola L. Morphology Control of Mesoporous Silica Particles Using Bile Acids as Cosurfactants. *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, pp. 4168–4175.
4. Thome A. G., Harms C., Roessner F. Synthesis of Macro-Mesoporous MCM-41 and Its Use in Methylene Blue Adsorption. *Chem. Ing. Tech.*, 2017, vol. 89, no. 7, pp. 944–948. doi:10.1002/cite.201600168.

Информация об авторах

Е. А. Копыш — младший научный сотрудник, аспирант;

Т. Ф. Кузнецова — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией;

В. Г. Прозорович — старший научный сотрудник;

А. И. Иванец — член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Kopysh — Junior Researcher, Postgraduate Student;

T. F. Kouznetsova — PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of the Laboratory;

V. G. Prozorovich — Senior Researcher;

A. I. Ivanets — Corresponding member NAS Belarus, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 28.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.