

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 54.057+544.723.212

СИНТЕЗ Fe-ZIF И ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА И МЕДИ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. А. А. Карасева^а, Д. В. Филиппов^{а, *}, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: filippov@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 01.03.2023 г.

Принята к публикации 02.03.2023 г.

Предложен метод синтеза цеолитного имидазолатного каркаса на основе Fe(III) при различных соотношениях металл/линкер, который используется в качестве сорбента для извлечения ионов цинка(II) и меди(II). Для полученных материалов установлено, что частицы имеют гексагональную структуру и представляют собой микрогетерогенную систему со средним размером частиц 0.05–0.1 мкм. Получены изотермы адсорбции азота в порах Fe-ZIF. В результате их обработки найдены параметры пористой структуры синтезированных образцов. Исследована адсорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов при температуре 298.15 К и показана их высокая степень извлечения. Процесс адсорбции ионов меди и цинка во всех случаях является самопроизвольным. Максимальная степень заполнения активных центров поверхности достигает 0.96 и 0.71 для меди и цинка соответственно. Установлено протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолатата железа(III) микропор.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные структуры, удельная поверхность, адсорбция, цеолитные имидазолатные каркасы, сорбционная емкость, степень извлечения, ионы тяжелых металлов

DOI: 10.31857/S0044457X22602292, EDN: RIDOQM

ВВЕДЕНИЕ

Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIF) состоят в основном из атомов переходных металлов, таких как Fe, Co, Zn, и органических линкеров, в качестве которых используются производные имидазола [1–3]. Как и цеолиты, данные материалы имеют высокую термическую и химическую стабильность [4]. Также ZIF характеризуется структурной жесткостью неорганических материалов и функциональной гибкостью органических [5–8]. Они привлекают к себе внимание благодаря возможности тонкой настройки их структуры и варьирования таких характеристик, как объем и форма пор, удельная поверхность, биосовместимость, функциональная модификация поверхности [9]. В связи с этим ZIF находят широкое применение в сорбции, катализе, медицине, разделении и хранении газов и т.д. [10, 11]. Имеется ряд работ, доказывающих эффективность использования ZIF в сорбции ионов тяжелых металлов. Показано, что ZIF могут сорбировать ионы Cu^{2+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cs^+ [12–22]. Однако следует отметить, что для используемых в данных работах структур характер-

ны низкая степень извлечения ионов тяжелых металлов и значительное время установления сорбционного равновесия.

На сегодняшний день известен достаточно широкий спектр методов синтеза ZIF. Среди наиболее эффективных можно выделить гидро(сольво)термальный метод, синтез с помощью микроволн и метод прямого смешения [23, 24].

Цель настоящей работы – получение 2-этилимидазолатата железа(III) и исследование его сорбционной способности по отношению к ионам Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез Fe-ZIF модифицированным методом прямого смешения за счет применения ПАВ и варьирования соотношения металл/линкер;
- изучение структурных характеристик полученного Fe-ZIF;
- исследование сорбции ионов цинка(II) и меди(II) из водных растворов при температуре 298.15 К;
- изучение механизма сорбции с целью установления возможности применения Fe-ZIF в качестве сорбента для различных процессов.

Выбор именно 2-этилимидазолат железа в качестве прекурсора для сорбента связан прежде всего с ограниченностью информации по методам синтеза и физико-химическим характеристикам как самого Fe-ZIF, так и процессов с его участием.

Кроме того, нельзя исключать возможной большей сорбционной способности синтезированных материалов по отношению к ионам тяжелых металлов по сравнению с другими ZIF.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрат железа нонагидрат ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, х. ч.), 2-этилимидазол (Sigma Aldrich, >98.0%), N,N-диметилдодециламин-N-оксид (х. ч.) использовали без дополнительной очистки.

Образцы 2-этилимидазолат железа(III) синтезировали следующим методом. Навески неорганической соли и 2-этилимидазола растворяли в 25 мл дистиллированной воды. Далее готовили раствор N,N-диметилдодециламин-N-оксида (ДДАО) путем растворения в 50 мл дистиллированной воды 550 мкл ДДАО при постоянном перемешивании (300 об/мин). Спустя 2 мин добавляли раствор неорганической соли к раствору ДДАО, а затем приливали раствор 2-этилимидазола. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин при температуре 25°C и постоянном перемешивании (500 об/мин). Далее образцы отделяли от раствора центрифугированием и трижды промывали дистиллированной водой, а затем изопропиловым спиртом. После этого образцы сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Параллельно проведено две серии синтезов с различным мольным соотношением металл : 2-этилимидазол. Соотношения прекурсоров $\text{M}^{n+} : \text{Im}$ в первой группе составляли 1 : 4, во второй — 1 : 8 при концентрации M^{n+} 0.2 ммоль.

Для определения качественного состава образцов были получены ИК-спектры синтезированных соединений, которые фиксировали на приборе IR-Affinity-1S в области 400–4000 cm^{-1} с использованием приставки НПВО для анализа в средней и дальней ИК-областях Specac Quest ATR Accessory GS10800 Seives. Визуализацию спектров и их анализ осуществляли при помощи программного обеспечения LabSolutions IR. Пробы для проведения анализа представляли собой сухие порошки образцов без какой-либо дополнительной подготовки, ИК-спектры снимали без использования KBr.

Структуру и морфологию образцов определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Расчеты величин удельной поверхности и радиуса пор образцов проводили путем обработки изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорби-MS при температуре 77 К и давлении адсорбата 760 мм рт. ст. Площадь удельной поверхности 2-этилимидазолат железа вычисляли по методу А.В. Киселева:

$$S_{\text{уд}} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_m} \ln \frac{P_s}{P} da, \quad (1)$$

где $\int_{a_k}^{a_m} \ln \frac{P_s}{P} da$ — площадь под десорбционной кривой изотермы адсорбции, построенной в координатах $\ln P_s/P - a$; a_k и a_m — значения адсорбции, соответствующие началу и концу капиллярной конденсации. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам и характеристики пор рассчитывали по уравнению Кельвина. Изучение адсорбционных свойств Fe-ZIF по отношению к ионам Cu^{2+} и Zn^{2+} проводили в статических условиях. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (0.1 г сорбента) и переменных концентраций. Концентрацию солей в водных растворах варьировали от 0.1 до 1.0 ммоль/л. Концентрацию ионов меди до и после сорбции определяли с помощью спектрофотометра Unicо 2800 в диапазоне длин волн 300–1000 нм в кювете толщиной 1 см при $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм. Во время проведения эксперимента ячейку термостатировали при температуре 298.15 К. Концентрацию ионов цинка до и после сорбции определяли флуориметрическим методом, который основан на образовании комплексного соединения с 8-меркаптохинолином в среде ацетатного буфера (рН 4.6–4.9), экстракции его хлороформом и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости Флюорат-02.

Сорбционную емкость (J , ммоль/г) вычисляли по формуле (2):

$$J = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V, \quad (2)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

Формальную обработку полученных изотерм адсорбции ионов металлов осуществляли в рамках модели мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Численные значения предельных адсорбций и адсорбционных коэффициентов определяли по стандартной методике в линейных координатах соответствующей изотермы. Также были рассчитаны величины констант Генри. По физическому смыслу они совпадают с термодинамическими

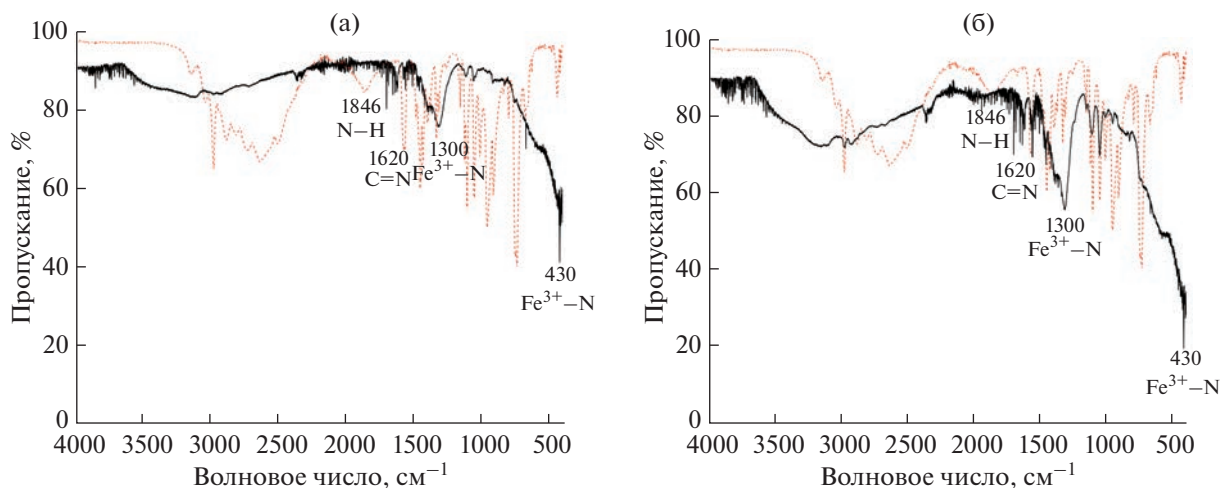


Рис. 1. ИК-спектр Fe-ZIF: а – материал 1 (1 : 4), б – материал 2 (1 : 8). Сплошная линия – Fe-ZIF, пунктирная линия – 2-этилимидазол.

коэффициентами распределения адсорбата при низких концентрациях растворенного вещества.

В рамках формальной обработки по величинам адсорбции и определенной предельной адсорбции были получены максимальные степени заполнения поверхности (θ_j). Кроме того, по известным термодинамическим соотношениям определено изменение энергии Гиббса $\Delta_a G^\circ(\theta)$ в ходе адсорбции в условиях проведения эксперимента.

Константы распределения K_d были рассчитаны как отношение величин адсорбции к равновесным концентрациям соли в растворе и использовались в качестве дополнительной информации по параметрам адсорбционных взаимодействий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов были получены дифрактограммы. Они характеризуются наличием хорошо разрешенных пиков в интервале углов 5° – 50° . Доминантные пики находятся при $2\theta = 9^\circ, 12^\circ, 18^\circ$ и 45° , что подтверждает образование каркасных соединений и наличие кристаллической фазы. Пик в области 45° указывает на наличие металлического железа.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 1), для каждой серии полученных образцов наблюдается валентное колебание Fe^{3+} –N в области частот 430 см^{-1} , что может говорить о формировании связи Fe^{3+} –2-этилимидазол и обуславливает образование координационных связей в металлоорганическом каркасе.

Вырождение валентного колебания при 1846 см^{-1} , соответствующего связи N–H 2-этилимидазола, свидетельствует об отсутствии некоор-

динированных молекул. Валентные колебания связи C=N в области 1620 см^{-1} указывают на соответствующие связи в кольце 2-этилимидазола. Уширенные пики в области 1300 – 1450 см^{-1} говорят об образовании комплексов через связь железа с атомом азота в гетероцикле 2-этилимидазола.

Молярное соотношение металл/линкер и сопутствующие добавки, улучшающие и ускоряющие течение синтеза, как правило, существенно влияют на морфологию получаемых образцов каркаса [25]. Однако в данной работе установлено, что образцы, полученные при различных молярных соотношениях, имеют схожую морфологию. Результаты электронно-микроскопических исследований морфологии частиц Fe-ZIF представлены на рис. 2.

Очевидно, что частицы Fe-ZIF имеют гексагональную структуру. Образец представляет собой микрогетерогенный материал со средним размером частиц 0.05 – 0.1 мкм , при этом частицы агрегированы в кластеры.

Обработка изотерм капиллярной конденсации (рис. 3), полученных в ходе низкотемпературной адсорбции азота, позволила определить площадь поверхности с использованием уравнения (1), которая для материалов 1 и 2 составила 430 и $502\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Существенная разница в величинах удельной поверхности обусловлена, вероятно, различной степенью агрегации при варьировании соотношения лиганд/металл в Fe-ZIF.

Для 2-этилимидазола железа характерно наличие микропор со средним диаметром от 1.84 до 1.94 нм для различных образцов (рис. 4). Структурные характеристики материалов представлены в табл. 1.

Адсорбцию ионов изучали на материале 2, так как он имеет более высокие значения удельной

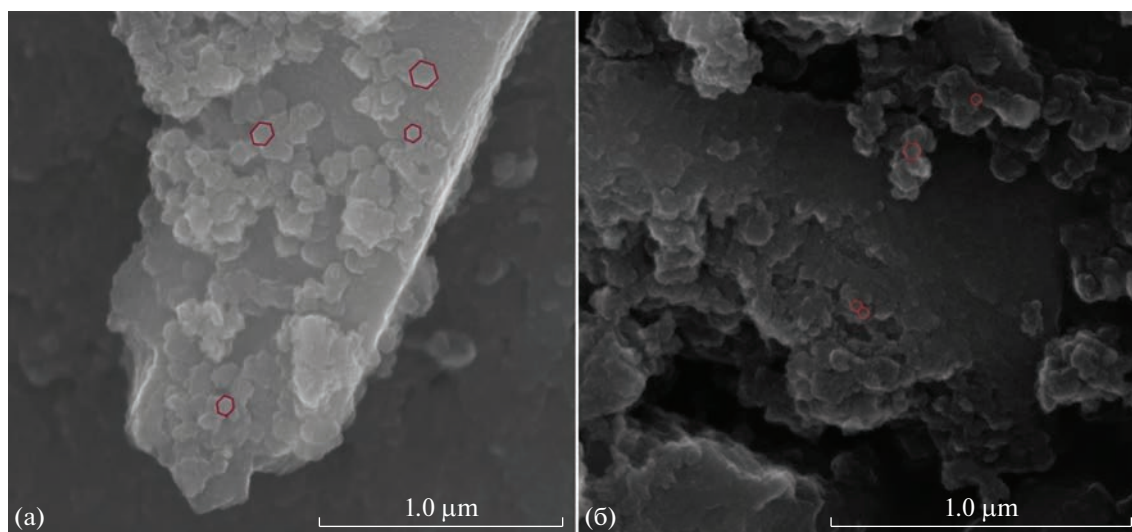


Рис. 2. СЭМ-изображение Fe-ZIF (а — образец 1, б — образец 2).

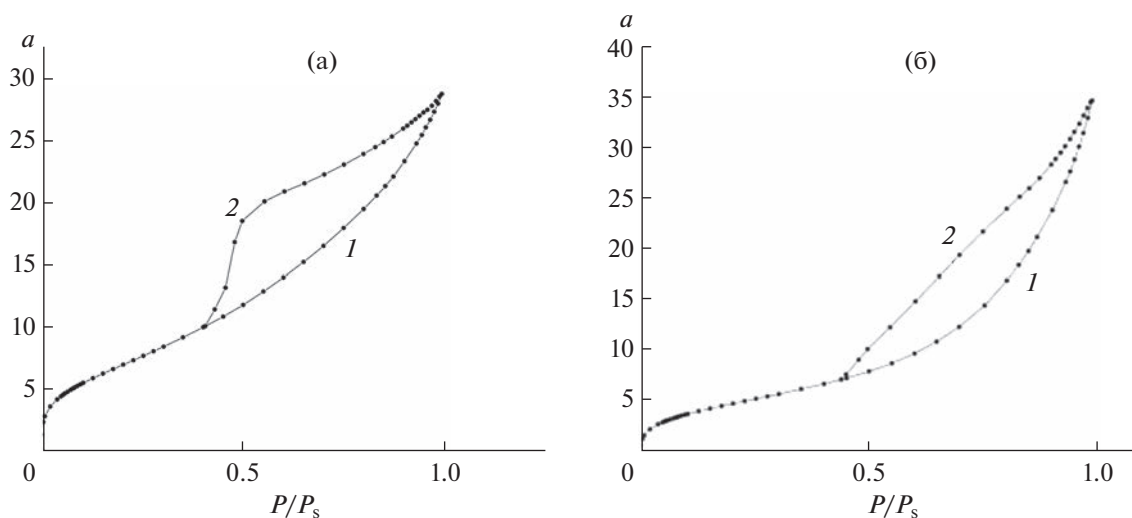


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) азота в порах различных образцов 2-этилимидазолатата железа. а — материал 1 (1 : 4), б — материал 2 (1 : 8).

поверхности. По результатам тестовых измерений значений сорбционной емкости во времени установлено, что равновесие в системе Fe-ZIF—раствор соли достигается при времени контакта в интервале 70–90 мин. Синтезированные структуры характеризуются высокой скоростью установ-

ления адсорбционного равновесия, в то время как, по данным [26], при извлечении тяжелых металлов имидазолатными каркасными соединениями различной природы достижение равновесия наблюдается при контактировании от 180 до 420 мин.

Результаты экспериментальных исследований (по формуле (2)) позволили определить величины сорбционной емкости J . Необходимо отметить, что сорбционную емкость по физическому смыслу следует рассматривать в качестве величины избыточной адсорбции. Однако для корректной оценки термодинамических параметров равновесия необходим переход к полным величинам адсорбции (A). В данной работе адсорбционные

Таблица 1. Обобщенные структурные характеристики материалов 1 и 2

Материал	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{пор}}$, нм	d , мкм
1	430	1.84	0.05–0.1
2	502	1.94	0.05–0.1

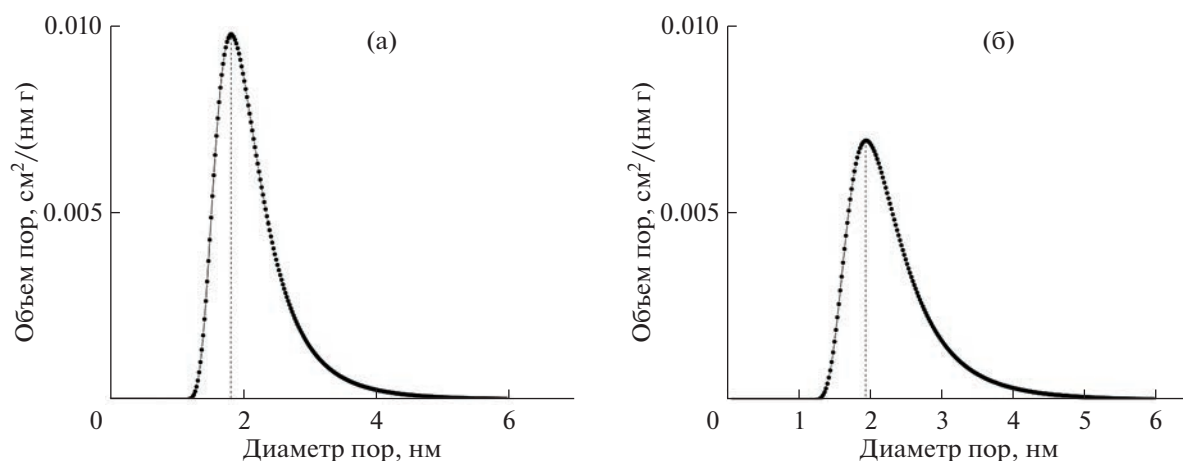


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения пор по радиусам для Fe-ZIF: а – материал 1 (1 : 4), б – материал 2 (1 : 8).

процессы реализовывались в области достаточно низких концентраций солей (от 0.1 до 1 ммоль/г), с практической точки зрения в подобных условиях величины избыточных адсорбций не будут значительно отличаться от полных.

Полученные изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} из водных растворов при температуре 298.15 К приведены на рис. 5.

Характер полученных изотерм идентичен, они имеют ярко выраженный линейный участок в области Генри. Однако при достижении более высоких степеней заполнения адсорбция цинка становится более предпочтительной, что связано с большим радиусом иона Zn^{2+} и, следовательно, с его более высокой адсорбционной способностью по сравнению с Cu^{2+} . Полученные зависимости соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции.

Результаты формальной обработки полученных изотерм адсорбции ионов меди и цинка представлены в табл. 2. Величины коэффициентов распределения K_d в обоих случаях подтверждают высокую степень извлечения ионов из растворов. Адсорбционный коэффициент Лэнгмюра для цинка практически в два раза больше, чем для меди, что коррелирует с более высокими величинами адсорбции Zn^{2+} .

Процесс адсорбции ионов меди и цинка во всех случаях является самопроизвольным, что следует из значений изменения энергии Гиббса. Предельная адсорбция и средняя степень заполнения поверхности в случае сорбции цинка чуть меньше, чем для меди. При этом максимальная степень заполнения активных центров поверхности достигает 0.96 и 0.71 для меди и цинка соответственно. Это, вероятно, связано с недостаточной концентрацией раствора ZnSO_4 , необходи-

мой для формирования плотноупакованного адсорбционного слоя.

Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в координатах изотермы Лэнгмюра и Дубинина–Радушкевича ($n = 2$) подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолате железа(III) микропор. Величины A_m , рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича, в 20–25 раз выше значений, полученных из модели Лэнгмюра. В ходе адсорбции ионов меди и цинка имеет место ионообменный характер процесса, что также подтверждается значениями характеристической энергии адсорбента E , рассчитанными по линейным координатам уравнения Дубинина–Радушкевича, которые для обоих ионов составляют ~ 10 кДж/моль.

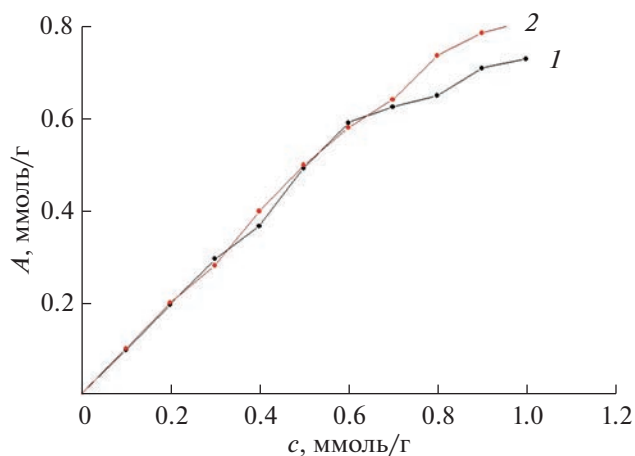


Рис. 5. Изотермы адсорбции ионов Cu^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) на поверхности Fe-ZIF из водных растворов при температуре 298.15 К.

Таблица 2. Параметры адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} на поверхности Fe-ZIF из водных растворов при температуре 298.15 К

Параметр	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Коэффициент распределения K_d	0.90	0.93
Предельная адсорбция A_m , ммоль/г	1.33	1.15
Адсорбционный коэффициент Лэнгмюра b	1.24	2.39
Константа Генри H	1.65	2.75
$\Delta_a G^\circ$, кДж/моль	–0.54	–2.16
Средняя степень заполнения θ	0.62	0.44
Изотерма Фрейндлиха		
n	1.08	1.04
K_F	0.86	0.92
R^2	0.99	0.99
Изотерма Дубинина–Радужкевича		
A_m , ммоль/г	16.11	24.78
E , кДж/моль	10.86	10.97
R^2	0.98	0.99

Кроме того, механизм сорбции ионов тяжелых металлов в порах имидазолатных каркасных соединений заключается, по-видимому, в следующем: в результате частичного разрушения связей Fe–N и образования групп Fe–ОН происходит взаимодействие между адсорбентами через формирование связи Fe–O–Cu или Fe–O–Zn. Сорбция тяжелых металлов может протекать и с участием NH-групп каркасного соединения.

Из линейных координат изотермы Фрейндлиха, которая описывает процесс адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях, получены значения характеристических констант K_F и $1/n$ (табл. 2). Во всех случаях значение $n > 1$, что подтверждает факт благоприятного течения адсорбции. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой степени интенсивности протекания сорбционных процессов на развитой пористой поверхности 2-этилимидазолатата железа(III). Это открывает широкие возможности использования подобных структур для доочистки промышленных сточных вод, например гальванических производств, для которых медь и цинк являются основными загрязнителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы Fe-ZIF-материалы. Получены сорбционные характеристики процесса извлечения ионов меди(II) и цинка(II) из водных растворов для 2-этилимидазолатата железа(III). Установлено, что равновесие в системе Fe-ZIF–раствор соли достигается при времени контакта 70–90 мин. Линеаризация эксперименталь-

ных данных по адсорбции ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} достигается в линейных координатах изотермы Лэнгмюра и Дубинина–Радужкевича ($n = 2$), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента и преобладание в структуре 2-этилимидазолатата железа(III) микропор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект № 22-73-10158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhattacharjee S., Jang M.-S., Kwon H.-J.* // Catal. Surv. Asia. 2014. V. 18. P. 101.
<https://doi.org/10.1007/s10563-014-9169-8>
2. *Evans J.D., Garai B., Reinsch H et al.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 380. P. 378.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.002>
3. *Zhu Q.L., Xu Q.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5468.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
4. *Phan A.N.H., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2010. V. 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1021/ar900116g>
5. *Xianbin Liu, Tiantian Liang, Rongtao Zhang et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 13. P. 9643.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c21486>

6. Voronina A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 406. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.009>
7. Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S. et al. // Synth. Met. 2016. V. 217. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.03.037>
8. Vashurin A., Marfin Y., Tarasyuk I. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4482>
9. Konnerth H., Matsagar B.M., Chen S.S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213319>
10. Sharanyakanth P.S., Mahendran R. // Trends Food Sci. Technol. 2020. V. 104. P. 102.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004>
11. Jie Yang, Ying-Wei Yang // Small. 2020. V. 16.
<https://doi.org/10.1002/smll.201906846>
12. Фуфаева В.А., Филиппов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. С. 24.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6354>
13. Xu G.-R., An Z.-H., Xu K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 427. P. 213554.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213554>
14. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.
15. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>
16. Yajie Chen, Xue Bai, Zhengfang Ye. // Nanomaterials. V. 10. P. 1481.
<https://doi.org/10.3390/nano10081481>
17. Филиппов Д.В., Фуфаева В.А., Шенелев М.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 397.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030084>
18. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>
19. Abdi J., Abedini H. // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125862.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125862>
20. Shen B., Wang B., Zhu L. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1636.
<https://doi.org/10.3390/nano10091636>
21. Begum J., Hussain Z., Noor T. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015083.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6b66>
22. Manousi N., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 4605.
<https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
23. Hidalgo T., Simón-Vázquez R., González-Fernández A., Horcajada P. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 934.
<https://doi.org/10.1039/D1SC04112F>
24. Zhang Y., Jia Y., Li M., Hou L. // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>
25. Lashgari M., Yamini Y. // Talanta. 2019. V. 191. P. 283.
26. Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>