

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.182

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

Поступила в редакцию 23.01.2023

Received 23.01.2023

К 100-летию академика В. С. Комарова

Т. Ф. Кузнецова¹, Е. А. Копыш¹, Л. В. Кульбицкая¹, Д. Ж. Жумаева², А. И. Иванец¹

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан*

ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННОГО НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА МЕЗОГЕННОМ ТЕМПЛАТЕ

Аннотация. Разработано несколько путей синтеза и исследованы корреляции между переменными процедуры синтеза и физико-химическими свойствами нанопористых кремнеземных материалов типа МСМ-48, осаждаемых темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа(II). Изучено изменение структуры мезопористого каркаса кремнезема, его текстурных свойств и степени энергетической неоднородности поверхности в зависимости от молярного соотношения Fe:Si, значения pH (4 и 9 единиц), ступенчатого прокаливания (673 и 923 К) и экстракции цетилпиридиниевого темплата этанолом из ксерогелей.

Ключевые слова: БЭТ, удельная поверхность, мезопоры, темплат, МСМ-48, ферросиликат

Для цитирования. Текстурные свойства упорядоченного нанопористого кремнезема, синтезированного на мезогенном темплате / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 125–138. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

T. F. Kouznetsova¹, E. A. Kopysh¹, L. V. Kulbitskaya¹, D. J. Jumaeva², A. I. Ivanets¹

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan*

TEXTURAL PROPERTIES OF ORDERED NANOPOROUS SILICA SYNTHESIZED ON MESOGENIC TEMPLATE

Abstract. Several synthesis routes have been developed and correlations between the variables of the synthesis procedure and the physicochemical properties of nanoporous silica materials of the MCM-48 type deposited by the template method in the presence of a low-valent iron (II) cation have been investigated. Changes in the structure of silica mesoporous framework, its textural properties and the degree of energy inhomogeneity of the surface were studied depending on the Fe/Si molar ratio, pH values (4 and 9 units), stepwise calcination (673 and 923 K) and extraction of cetylpyridinium template with ethanol from xerogels.

Keywords. BET, specific surface area, mesopores, template, MCM-48, ferrosilicate

For citation. Kouznetsova T. F., Kopysh E. A., Kulbitskaya L. V., Jumaeva D. J., Ivanets A. I. Textural properties of ordered nanoporous silica synthesized on mesogenic template. *Vestsi Natsyynal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 125–138 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

Введение. Объемные нанопористые материалы типа M41S (групповое название мезопористых материалов МСМ, акроним от англ. Mobil Composition of Matter) производят с использованием самосборки молекул различных мезогенных темплатов для конденсации на них предшественников кремнезема [1–5]. Удаление темплатов при прокаливании или экстракции растворителем приводит к мезопористым материалам, наполненным сетевыми полостями-порами с различной топологией. Это семейство материалов обладает аморфным каркасом, упорядоченным распределением мезопор одинакового размера от 2 до 20 нм, большим объемом пор (около 1 см³/г), развитой удельной поверхностью (около 1000 м²/г) и высокой плотностью поверхностных силанольных групп, способствующих последующим процессам функционализации. Такие особенности мезопористых кремнеземов делают их идеальными кандидатами для тех приложений, которые требуют адсорбции молекул и большого объема пор. Это адсорбция, катализ, сепарация, жидкостная

хроматография, доставка лекарств, иммобилизация биомолекул, армирование полимеров и нанокастинг иных мезопористых материалов.

Мезопористый материал MCM-48 среди других членов семейства M41S наиболее интересен для применения в качестве катализатора или носителя катализаторов, а также как сенсор, адсорбент или жесткий темплат для некремнеземных наноструктур. Текстура MCM-48 в отличие от кремнезема MCM-41 с его одномерной гексагональной упорядоченностью каналов имеет уникальное кубическое расположение трехмерных переплетенных структур [6–9], что позволяет избежать блокировки пор молекулой-«гостем». Тем не менее, несмотря на преимущества чистого кремнезема MCM-48, его использование в каталитических реакциях или селективной жидкостной адсорбции ограничено из-за нейтральности каркаса этого материала, т.е. по причине отсутствия активных кислотных центров, сопровождаемого малой ионообменной емкостью, низкой каталитической активностью, слабой поверхностной кислотностью и недостаточной гидротермальной стабильностью. Введение различных активных металлов в каркас MCM-48 может повысить его ионообменную емкость и реактивность. Предпринимавшиеся до настоящего времени попытки включения Sn, Al, Fe, Zr, Ti, Mn и Cr в кремнеземный каркас мезопористого MCM-48 [9–13], равно как и предыдущий опыт авторов настоящей работы [14–17], доказывают возможность получения однородных частиц MCM-48 субмикронного размера с узким распределением пор по размеру и с развитой геометрической структурой. Обнаружено, что незначительная замена атомов кремния на катионы металлов в MCM-48 существенно не изменяет его текстурных свойств, в то время как более высокое содержание введенного металла приводит к значительному уменьшению площади поверхности и нарушению структурной регулярности. Функционализированные металлом или оксидом металла мезопористые молекулярные сита MCM-48 представляют огромный интерес для процессов катализа, адсорбции и сепарации, поскольку не только обладают улучшенным массопереносом и упрочненной структурой за счет утолщения стенок пор, но и содержат активные окислительно-восстановительные центры, играющие важную роль в адсорбционных и каталитических процессах [15, 18, 19]. Так, например, путем сочетания каталитических реагентов Фентона и упорядоченных мезопористых кремнезёмов можно производить новые железосиликатные гетерогенные катализаторы с усовершенствованной структурой и высокой активностью для эффективных фентон-подобных приложений. Повышение практической значимости и синтез материалов, потенциально полезных для новых каталитических приложений при сохранении текстуры и адсорбционной активности мезопористого MCM-48 путем его функционализации низковалентным ферро-ионом, является целью настоящей работы.

Методика эксперимента. Синтез мезопористых молекулярных сит MCM-48 с различным соотношением Fe : Si, обозначенных далее FeMCM-48, осуществляли методом соосаждения на мезогенном темплате, взяв в качестве источника железа(II) соответствующую среднюю соль, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, а в качестве источника кремния(IV) – метасиликат натрия, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Молярное соотношение Fe : Si в исходных растворах составляло 0 : 100, 1 : 99, 5 : 95. В стандартной процедуре в 5,0 %-ный водный раствор хлорида цетилпиридиния, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$, марки «ч. д. а.» вносили пентагидрат метасиликата натрия марки «ч. д. а.» с получением раствора с концентрацией 5,5 % SiO_2 . Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили 35,0 %-ную серную кислоту и выдерживали смесь в течение получаса при 313 К. Затем к реакционной смеси добавляли водные растворы гептагидрата сульфата железа(II) марки «ч.». Разбавленным раствором гидрата аммиака (1:1) после выдержки смеси в течение 10 мин при 313 К доводили значение pH до 6,0 единиц. Далее осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена полученный ксерогель суспендировали в 3,0 %-ном водном растворе сульфата аммония и затем при значении pH 9,0 – дважды в растворе гидрата аммиака (1:1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К. Наконец, отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К. Экстракцию темплата из ксерогеля, высушенного при температуре 393 К, проводили этанолом в аппарате Сокслета. Образцы, полученные при pH 4, далее обозначены как «кислотный» кремнезем, а при pH 9 – как «основной» кремнезем.

Для определения текстурных свойств силиката и ферросиликата со структурой MCM-48, а именно удельной поверхности (A), распределения пор по размерам (PSD – Pore Size Distribution)

и объема пор (V), применяли экспериментальный метод низкотемпературной физической адсорбции–десорбции азота, основанный на равновесии ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами газа и твердыми частицами вещества. Стандартные измерения изотерм адсорбции–десорбции азота (N_2 ; 77 К; $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$) осуществляли на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, США).

Для изучения геометрических причин сорбционной активности полученных железосиликатов и ее взаимосвязи с физическими свойствами использовали разные математические способы расчета, осуществляемые анализатором ASAP 2020MP автоматически: 1) Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) и Ленгмюра (L) – для монослойной адсорбции; 2) сравнительного t -графика – для полимолекулярной адсорбции; 3) Барретта–Джойнера–Халенды (BJH) – для капиллярной конденсации; 4) нелокализованной теории функционала плотности (NLDFT) и BJH – для капиллярного заполнения в мезопористых молекулярных ситах M41S; 5) NLDFT – для характеристики степени энергетической неоднородности поверхности распределением интенсивностей взаимодействия адсорбат–адсорбент. Согласно литературным данным, точность метода NLDFT выше, чем метода BJH, и он более надежен для измерения PSD [20]. Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела определяли методами BET, BJH, L, t -графика и одной точки (sp – single point) при малых относительных давлениях в диапазоне BET, общий объем пор – методом Гурвича по одной точке в области насыщения, кумулятивный адсорбционный и десорбционный объемы мезопор в диапазоне их размеров от 1,7 до 300 нм – методом BJH. Внешнюю удельную поверхность (A_{ext}) рассчитывали t -методом по формуле

$$A_{\text{ext}} = b_t V_L, \quad (1)$$

для чего анализируемую изотерму перестраивали в t -график в виде функции $n_a = f(t)$:

$$n_a = b_t t + b, \quad (2)$$

где n_a – количество азота, адсорбированное в равновесных условиях; b_t – тангенс угла наклона t -графика, равный n_m/σ ; b – отрезок, отсекаемый t -графиком на оси ординат при экстраполяции; n_m – емкость монослоя; σ – толщина одного слоя в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул азота в адсорбционной пленке при 77 К; V_L – молярный объем азота при 77 К.

Образцы перед анализом вакуумировали в течение 2 ч при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па. Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, площади поверхности и размера пор $\pm 15\%$. Помимо измерения изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, изменение физико-химических свойств синтезированных образцов в зависимости от таких факторов, как молярное соотношение Fe:Si, значение pH (4 и 9 единиц), ступенчатое прокаливание (673 и 923 К) и экстракция темплата этанолом, исследовали методами РФА и ИКС с Фурье-преобразованием.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker ADVANCE D8, регистрируя в области малых брэгговских углов ($0 < 2\theta < 10^\circ$) рефлексы, характерные для упорядоченных структур типа мезопористых молекулярных сит M41S.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} , применяя таблетирование порошка с бромидом калия при массовом соотношении образец : KBr = 2 : 800 мг/мг.

Результаты и их обсуждение. Все измеренные изотермы относятся к изотермам типа IV(a), присущих мезопористым адсорбентам, согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) [21] (рис. 1, 2). Резкий перегиб на изотермических кривых, начиная от относительных давлений, $p/p_0 = 0,25\text{--}0,4$, соответствует капиллярной конденсации азота в однородных мезопорах. Крутизна перегиба, доказывающая однородность мезопор [22], понемногу сглаживается в соответствии с постепенной утратой упорядоченности мезопор адсорбентами в ряду: MCM-48 > FeMCM-48(1/99) > FeMCM-48(5/95), связанной с включением ферро-ионов в структуру образцов. Дополнительно к геометрическим эффектам, создаваемым

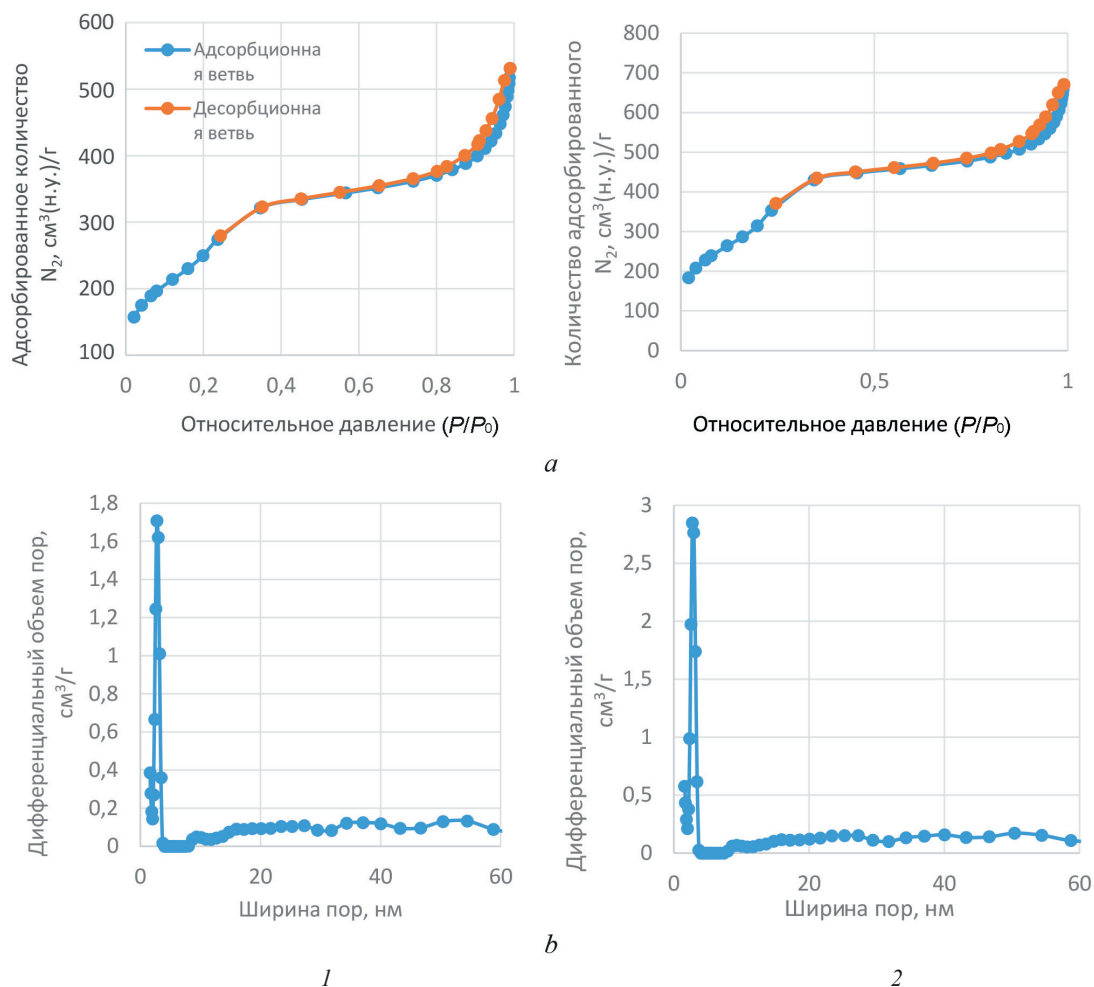


Рис. 1. Линейные изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и рассчитанные из них NLDFT-кривые распределения пор по размерам (b) для «кислотных» образцов MCM-48 (1, 2), обработанных термически при 673 (1) и 923 К (2). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig.1. Linear nitrogen adsorption-desorption isotherms (a), and NLDFT pore size distribution curves calculated from them (b) for “acidic” MCM-48 samples (1, 2) thermally treated at 673 (1) and 923 K (2). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

пористостью образцов, из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота оценивали степень энергетической неоднородности адсорбции в виде кривых распределения интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент относительно площади поверхности (рис. 3). Потерю упорядочения мезопор подтверждали данными РФА (рис. 4).

Исходный образец MCM-48 имеет кубическую упорядоченность упаковки трехмерных мезопор, а его площадь поверхности (по BET), размеры и объемы пор аналогичны MCM-41. Стенки пор у MCM-48 так же как и у MCM-41 достаточно тонкие ≈ 1 нм, что ограничивает его химическую и гидротермальную стабильность. Рентгеновская дифрактограмма MCM-48 состоит из нескольких линий в области брэгговских углов $0 < 2\theta < 10^\circ$ (рис. 4). Из-за аморфной природы стенок пор дифракционные картины под большими углами не наблюдаются, только присутствие широкого гало $20 < 2\theta < 35^\circ$ указывает на аморфный характер вещества SiO_2 . MCM-48 имеет симметрию Ia3d, согласно работе [23].

Из распределений пор, $\text{PSD} = f(D)$, на рис. 1, 2 и данных табл. 1 видно, что узкие и острые пики, наблюдаемые в диапазоне размеров пор до $\approx 3,0$ нм, согласуются по порядку числа с табличными значениями средних диаметров пор, $D_{\text{sp Ads}}$ и $D_{\text{sp Des}}$. Анализ приведенных в табл. 1 текстурных свойств ферросиликатов (FeMCM-48) доказывает, что удельная поверхность и объем пор у них ниже, чем у «чистого» MCM-48, что подтверждает влияние инкорпорируемого ферро-

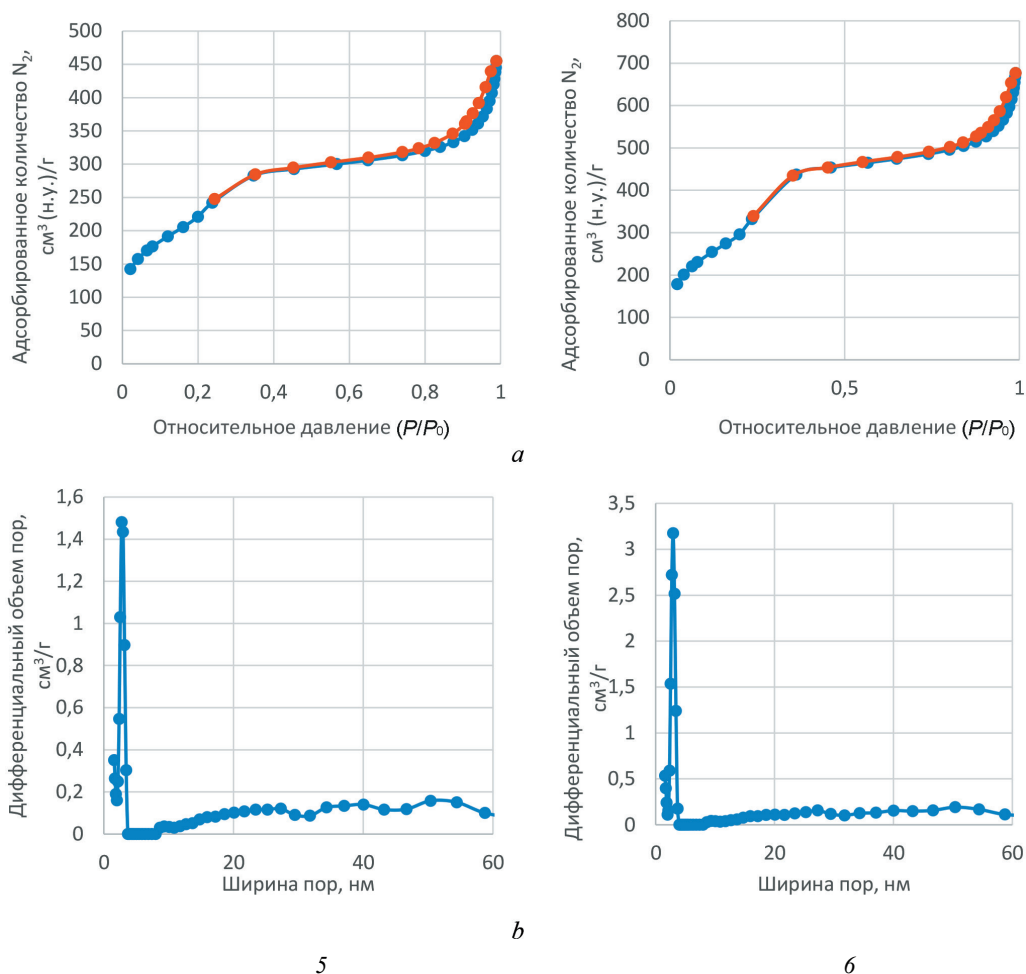


Рис. 2. Линейные изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и рассчитанные из них NLDFT-кривые распределения пор по размерам (b) для «основных» образцов МСМ-48 (5, 6), обработанных термически при 673 (5) и 923 К (6). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 2. Linear nitrogen adsorption-desorption isotherms (a), and NLDFT pore size distribution curves calculated from them (b) for MCM-48 “basic” samples (5, 6) thermally treated at 673 (5) and 923 K (6). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

иона. С увеличением содержания железа(II) удельные значения площади поверхности и объема пор FeMCM-48 постепенно снижаются, что также свидетельствует о влиянии ферро-иона и косвенно доказывает его включение в аморфный каркас МСМ-48.

Помимо главных допущений в теории БЭТ, таких как полимолекулярная адсорбция до завершения монослоя и отсутствие латеральных взаимодействий в слое, модель БЭТ предполагает наличие энергетически однородной поверхности. Таковой можно считать «гомататическую» поверхность субмикроскопического участка или области, действующую так, как если бы структура была гомогенной [24]. Энергетическая константа C_{BET} , рассчитываемая по уравнению БЭТ, равна:

$$C_{\text{BET}} \approx \exp(E_1 - E_{\text{Liq}})/RT, \quad (3)$$

где E_1 – энергия адсорбции первого слоя азота на поверхности кремнезема; E_{Liq} – энергия адсорбции последующих слоев азота или молярная теплота конденсации азота; $(E_1 - E_{\text{Liq}})$ – чистая теплота адсорбции азота.

Константами в уравнении БЭТ (4) являются емкость монослоя n_m и энергетическая константа C_{BET} .

$$n_a = n_m C_{\text{BET}} P/P_0 / \{ [1 - P/P_0] [1 + (C_{\text{BET}} - 1) P/P_0] \}, \quad (4)$$

где n_a – количество адсорбированного вещества при относительном давлении P/P_0 .

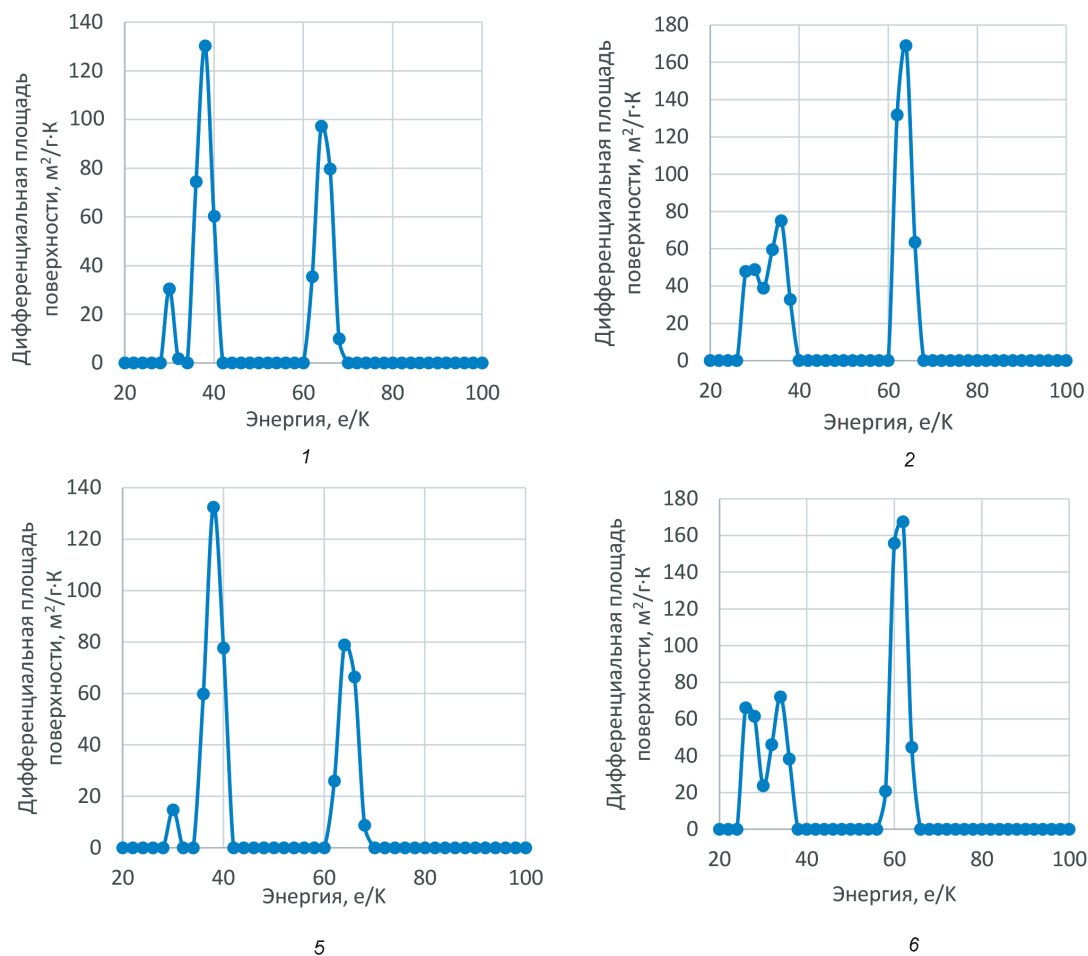


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент для «кислотных» (1, 2) и «основных» (5, 6) образцов МСМ-48, обработанных термически при 673 (1, 5) и 923 К (2, 6). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 3. Intensity distribution curves of adsorbate-adsorbent interaction for “acidic” (1, 2) and “basic” (5, 6) MCM-48 samples thermally treated at 673 (1, 5) and 923 K (2, 6). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

Величину n_m используют для расчета удельной поверхности A_{BET} :

$$A_{\text{BET}} = n_m N_A \omega_{\text{N}_2}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро; ω_{N_2} – посадочная площадка, приходящаяся на одну молекулу N_2 в заполненном монослое на поверхности адсорбента.

Значение C_{BET} характеризует форму изотермы в диапазоне БЭТ. Параметр C_{BET} не является количественной мерой энтальпии адсорбции, но дает представление об энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент. Так, для изотерм типа III и V параметр $C_{\text{BET}} = 1$. Все изотермы, выражаемые уравнением BET, представляют собой кривые, имеющие точку перегиба и вогнутые к оси относительных давлений, если константа $C_{\text{BET}} > 2$. Хотя точка перегиба, согласно уравнению (4), близка к точке монослойного заполнения, но не обязательно с ней совпадает.

Несложные расчеты показывают, что только при одном значении $C_{\text{BET}} = 9$ точка перегиба совмещается с точкой монослойного заполнения. При значениях $C_{\text{BET}} \gg 9$ адсорбция в точке перегиба превышает монослойное заполнение почти на 15 % и для $C_{\text{BET}} < 9$ обе величины расходятся все более и более, приобретая при $C_{\text{BET}} < 2$ характерные особенности изотермы типа III по IUPAC. В этом случае изотермические кривые выпуклы к оси относительных давлений и в области используемых значений P/P_0 не имеют точек перегиба.

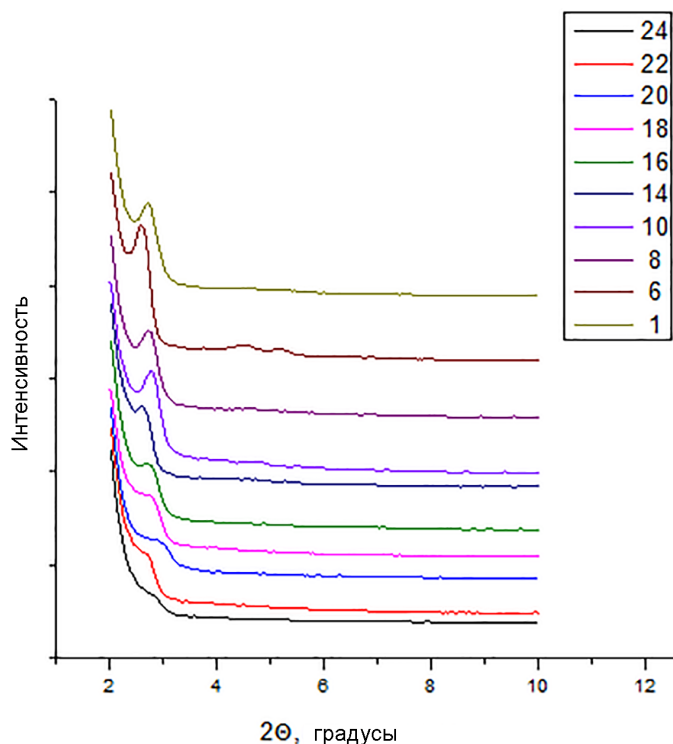


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы «кислотных» (1, 10, 18, 20) и «основных» (6, 8, 14, 16, 22, 24) образцов MCM-48 (1, 6, 8) и FeMCM-48 (10, 14, 18, 20, 22, 24) с молярным соотношением Fe:Si, равным 1:99 (10, 14, 16) и 5:95 (18, 20, 22, 24), после обработки в Сокслете (8, 16, 20, 24). Все образцы прокалены при 923 К. Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of “acidic” (1, 10, 18, 20) and “basic” (6, 8, 14, 16, 22, 24) samples MCM-48 (1, 6, 8) and FeMCM-48 (10, 14, 18, 20, 22, 24) with Fe:Si molar ratios of 1:99 (10, 14, 16) and 5:95 (18, 20, 22, 24) after Soxhlet treatment (8, 16, 20, 24). All samples were calcined at 923 K. Sample numbers correspond to those in Tables 1 and 2

Таблица 1. Удельная поверхность MCM-48 и FeMCM-48, по БЭТ (A_{sp} , A_{BET}), Ленгмюру (A_L), t -методу (A_{ext}), Барретту–Джойнер–Галенде ($A_{BJH Ads}$, $A_{BJH Des}$), и энергетическая константа C_{BET}

Table 1. Specific surface area of MCM-48 and FeMCM-48, by BET (A_{sp} , A_{BET}), Langmuir (A_L), t -method (A_{ext}), Barrett–Joyner–Halenda ($A_{BJH Ads}$, $A_{BJH Des}$), and energy constant C_{BET}

Номер образца	$T, ^\circ\text{C}$	pH	Fe(II):Si	$A_{sp}, \text{м}^2/\text{г}$	$A_{BET}, \text{м}^2/\text{г}$	$A_L, \text{м}^2/\text{г}$	$A_{ext}, \text{м}^2/\text{г}$	$A_{BJH\ Ads}, \text{м}^2/\text{г}$	$A_{BJH\ Des}, \text{м}^2/\text{г}$	C_{BET}
1	400	4	0:100	870	911	1271	1074	432	406	73
2	650			1097	1167	1644	1574	665	563	53
3*	400			850	899	1264	1058	345	339	61
4*	650			993	1066	1508	1327	342	338	48
5	400	9		770	801	1114	901	363	343	86
6	650			1033	1090	1525	1382	834	801	66
7*	400			831	876	1227	1056	433	403	63
8*	650			931	994	1395	1531	388	460	50
9	400	4	1:99	926	981	1372	1348	496	487	58
10	650			1057	1134	1603	1581	598	576	46
11*	400			887	947	1339	1137	364	369	53
12*	650			960	1042	1482	1401	400	386	42
13	400	9		907	956	1339	1169	702	708	67
14	650			941	997	1399	1417	542	611	58
15*	400			965	1017	1423	1270	658	657	64
16*	650			886	946	1331	1383	518	518	50
17	400	4	5:95	987	1040	1465	1320	505	477	55
18	650			1063	1141	1612	1766	526	499	46
19*	400			961	1030	1453	1349	353	340	49
20*	650			1019	1103	1567	1478	327	320	43
21	400	9		836	884	1243	1109	649	682	61
22	650			839	896	1265	1194	541	566	50
23*	400			908	971	1370	1239	663	668	51
24*	650			993	1068	1510	1505	583	591	46

* Образцы, обработанные в Сокслете.

Т а б л и ц а 2. Общий объем пор ($V_{sp Ads}$, $V_{sp Des}$), объем мезопор ($V_{BJH Ads}$, $V_{BJH Des}$), средний размер пор ($D_{sp Ads}$, $D_{sp Des}$) и средний размер мезопор ($D_{BJH Ads}$, $D_{BJH Des}$) МСМ-48 и FeМСМ-48Т а б л и ц а 2. Total pore volume ($V_{sp Ads}$, $V_{sp Des}$), mesopore volume ($V_{BJH Ads}$, $V_{BJH Des}$), average pore size ($D_{sp Ads}$, $D_{sp Des}$), and average mesopore size ($D_{BJH Ads}$, $D_{BJH Des}$) of МСМ-48 and FeМСМ-48

Номер образца	T , °C	pH	Fe(II)/Si	$V_{sp Ads}^*$ cm ³ /г	$V_{sp Des}^*$ cm ³ /г	$V_{BJH Ads}^*$ cm ³ /г	$V_{BJH Des}^*$ cm ³ /г	$D_{sp Ads}$ (4V/A by BET), нм	$D_{sp Des}$ (4V/A by BET), нм	$D_{BJH Ads}$ (4V/A), нм	$D_{BJH Des}$ (4V/A), нм
1	400	4	0/100	0,77	0,79	0,59	0,57	3,4	3,5	5,4	5,6
2	650			0,98	1,00	0,78	0,71	3,4	3,4	4,7	5,1
3*	400			0,72	0,77	0,56	0,55	3,2	3,4	6,5	6,5
4*	650			0,82	0,88	0,60	0,60	3,1	3,3	7,0	7,1
5	400	9		0,66	0,68	0,49	0,47	3,3	3,4	5,4	5,5
6	650			0,99	1,01	0,90	0,87	3,6	3,7	4,3	4,4
7*	400			0,75	0,77	0,58	0,56	3,4	3,5	5,3	5,5
8*	650			0,82	0,84	0,56	0,60	3,3	3,4	5,8	5,2
9	400	4	1/99	0,86	0,89	0,68	0,67	3,5	3,6	5,5	5,5
10	650			0,99	1,02	0,78	0,77	3,5	3,6	5,3	5,4
11*	400			0,80	0,82	0,58	0,58	3,4	3,4	6,3	6,2
12*	650			0,87	0,91	0,66	0,65	3,3	3,5	6,6	6,7
13	400	9		0,93	0,99	0,89	0,89	3,9	4,1	5,1	5,0
14	650			0,99	1,01	0,80	0,83	4,0	4,1	5,9	5,5
15*	400			0,95	1,02	0,87	0,87	3,7	4,0	5,3	5,3
16*	650			0,87	0,91	0,73	0,72	3,7	3,8	5,6	5,6
17	400	4	5/95	0,88	0,89	0,66	0,65	3,4	3,4	5,3	5,4
18	650			0,91	0,93	0,66	0,64	3,2	3,3	5,0	5,1
19*	400			0,81	0,82	0,54	0,53	3,1	3,2	6,1	6,2
20*	650			0,83	0,88	0,57	0,57	3,0	3,2	7,0	7,1
21	400	9		0,88	0,91	0,81	0,83	4,0	4,1	5,0	4,8
22	650			0,85	0,90	0,77	0,78	3,8	4,0	5,7	5,5
23*	400			0,95	0,97	0,84	0,83	3,9	4,0	5,1	5,0
24*	650			0,97	1,03	0,84	0,83	3,6	3,9	5,8	5,6

* Образцы, обработанные в Сокслете.

Будучи связанной с энергией взаимодействия азота с кремнеземной поверхностью константа C_{BET} дает возможность сравнить полярность поверхности в ряду похожих материалов. Известно, например, что значение $C_{BET} = 100$ характерно для гидрофильной гидроксированной поверхности кремнезема, а значение $C_{BET} = 20$ присуще гидрофобной поверхности кремнезема, например, термически обработанной при высоких температурах, когда происходит ее полная минерализация, или модифицированной привитыми гидрофобными цепями сурфактанта.

Значения константы C_{BET} в табл. 1 до некоторой степени увязаны со значениями удельной поверхности по БЭТ, что, однако, не гарантирует однозначность интерпретации, поскольку применение метода БЭТ корректно только при отсутствии микропор, специфической адсорбции и химических модификаторов поверхности. Тем не менее из анализа собранных в табл. 1 данных можно допустить симбатное изменение константы C_{BET} и полярности поверхности. Причиной снижения полярности и константы C_{BET} является гидрофобизация кремнеземного каркаса в результате его дегидратации с ростом температуры, а также при модификации ферро-ионом либо вследствие обработки ксерогеля этанолом в Сокслете (последний эффект обозначен в табл. 1 и 2 символом *). Так, при термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К константа C_{BET} снижается с 73 до 53 (при обработке этанолом –61*–48*), «основного» МСМ-48 – с 86 до 66 (63*–50*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – с 58 до 46 (53*–42*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – с 67 до 58 (64*–50*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – с 54 до 46 (49*–43*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – с 61 до 50 (51*–46*).

Иными словами, снижение полярности и симбатное уменьшение константы $C_{\text{ВЕТ}}$ подразумевают образование на поверхности кремнезема некоторых низкополярных центров во время процессов термоактивации кремнезема, а также его модификации ферро-ионом в кислой или основной среде и при экстрагировании темплат этанолом. Возможно, добавочные механизмы реакций поверхностных групп SiO_2 с темплатом и этанолом могут включать образование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Анализ характера изменения константы $C_{\text{ВЕТ}}$ позволяет дополнительно сделать еще несколько важных заключений об особенностях матричного синтеза, когда изменение текстурных параметров кремнезема связано с гидрофобностью его дегидратированной поверхности (табл. 1 и 2).

Так, при термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К внешняя удельная поверхность A_{ext} ($\text{м}^2/\text{г}$) возрастает от 1074 до 1574 (при обработке этанолом – от 1058* до 1327*), «основного» МСМ-48 – от 901 до 1382 (1056*–1531*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 1348 до 1581 (1137*–1401*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 1169 до 1417 (1270*–1383*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1320 до 1766 (1349*–1478*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1109 до 1194 (1238*–1505*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К удельная поверхность $A_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) возрастает от 911 до 1167 (при обработке этанолом – от 899* до 1066*), «основного» МСМ-48 – от 801 до 1090 (876*–994*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 981 до 1134 (947*–1042*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 956 до 997 (1017*–946*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1040 до 1141 (1030*–1103*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 884 до 896 (971*–1068*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К общий объем пор $V_{\text{sp Des}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) практически всегда возрастает от 0,79 до 1,00 (при обработке этанолом – от 0,77* до 0,88*), «основного» МСМ-48 – от 0,68 до 1,01 (0,77*–0,84*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,89 до 1,02 (0,82*–0,91*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,99 до 1,02 (1,02*–0,91*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,89 до 0,93 (0,82*–0,88*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,90 до 0,91 (0,97*–1,03*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К объем мезопор $V_{\text{ВН Des}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) изменяется от 0,57 до 0,71 (при обработке этанолом – от 0,55* до 0,60*), «основного» МСМ-48 – от 0,47 до 0,87 (0,56*–0,60*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,68 до 0,77 (0,58*–0,65*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,89 до 0,83 (0,86*–0,72*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,65 до 0,64 (0,53*–0,57*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,83 до 0,78 (0,83*–0,83*).

Поскольку изотермы адсорбции азота на реальной поверхности твердого тела несут информацию не только о геометрической топологии, но и о степени энергетической неоднородности поверхности, их можно использовать как дополнительный источник характеристики МСМ-48, позволяющий добавить к геометрическим эффектам оценку энергетической гетерогенности адсорбции, создаваемой механизмами, отличными от пористости [24]. Интегральное уравнение адсорбции для энергетически неоднородной поверхности записывается в виде интеграла Фредгольма (6) при условии, что образец не является микропористым, а адсорбция происходит практически на свободной поверхности без объемного заполнения пор [24]:

$$Q(P) = \int d\varepsilon q(P, \varepsilon) f(\varepsilon), \quad (6)$$

где $Q(P)$ – общее количество адсорбата на 1 г адсорбента при давлении P ; $q(P, \varepsilon)$ – функция, описывающая локальную изотерму адсорбции для идеальной гомотатической поверхности и характеризуемая энергией ε , как количеством адсорбата на 1 м^2 поверхности; $f(\varepsilon)$ – функция распределения площади поверхности относительно ε .

На рис. 3 показано распределение интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент для «кислотных» (1, 2) и «основных» образцов МСМ-48 (5, 6), рассчитанное методом NLDFT. Распределение носит полимодальный характер, при этом большая часть поверхности характеризуется разными интенсивностями взаимодействия. Каждый из параметров распределения площади

поверхности на рис. 3 отображает три моды, устойчивые в следующих диапазонах параметров взаимодействия: 28–32, 34–42, 60–70 К (образец 1); 26–31, 31–40, 60–68 К (образец 2); 23–32, 34–42, 60–70 К (образец 5); 24–30, 30–38, 56–66 К (образец 6). Для образцов МСМ-48 с большей удельной поверхностью, прокаленных при 923 К, более интенсивна третья мода, а для образцов, прокаленных при 673 К – вторая.

Расчетные значения удельной поверхности образцов 1, 2, 5, 6 составляют по ВЕТ – 870, 1097, 770 и 1033 м²/г; внешней поверхности по *t*-методу – 1074, 1574, 901, 1382 м²/г; удельной поверхности мезопор по ВЖН – 432, 665, 363, 834 и 406, 563, 343, 801 м²/г соответственно. Видно, что площадь поверхности мезопор «основных» образцов МСМ-48 заметно возрастает с повышением температуры. Противоположное направление изменений у образцов МСМ-48 и FeМСМ-48, обработанных в Сокслете, когда с ростом температуры удельная поверхность в основном монотонно падает либо в редких случаях изменяется незначительно (табл. 1). Средний диаметр мезопор у таких образцов стабильно увеличивается с ростом температуры прокаливания (табл. 2). Общий объем пор и объем мезопор МСМ-48 и FeМСМ-48 повышаются независимо от параметров процесса (табл. 2). Незначительное отступление от данного тренда наблюдается у образцов, полученных в основной области рН. При прокаливании МСМ-48 и FeМСМ-48 значения среднего диаметра пор уменьшаются в результате конкурентного взаимодействия величин *V* и *A*, когда значения *V* и *D* меняются в прямом отношении, а *A* и *D* – в обратном. Гели SiO₂, образованные при разных рН, имеют специфическую обусловленность объема пор значением рН среды. С одной стороны, понижение объема пор с уменьшением удельной поверхности, т. е. с увеличением размера частиц, при росте рН среды от 4 до 9, а с другой – понижение объема пор при низких значениях рН вследствие появления мелких по размеру частиц и пор, сжимающихся при высушивании за счет огромных сил капиллярного сжатия. Частицы при этом плотно упаковываются, и объем мезопор *V*_{ВЖН Des} снижается до значений 0,53–0,55 см³/г (табл. 2).

На рис. 4 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов МСМ-48, синтезированных при разных значениях молярного соотношения Fe:Si, рН и температуры термоактивации. Согласно рис. 4, на дифрактограммах полностью не присутствуют все восемь базисных пиков (*hkl*) (211), (22), (321), (400), (420), (332), (422), (431), индицируемых межплоскостными расстояниями (Å) 33,0, 28,6, 21,7, 20,3, 18,1, 17,3, 16,5, 15,9 как кубическая структура с симметрией Ia3d. При этом основной дифракционный пик (211) немного смещается в сторону более высоких значений 2θ с увеличением содержания Fe(II). Хотя такое смещение происходит монотонно, тем не менее у FeМСМ-48 межплоскостные расстояния больше, чем у чистого МСМ-48, что, вероятно, связано с большим радиусом ферро-иона, *r*(Fe²⁺) = 0,77 Å, по сравнению с *r*(Si⁴⁺) = 0,40 Å [25]. Основываясь на ионных радиусах, предсказать включение ферро-иона в тетраэдры SiO₂ для катионного обмена довольно трудно, ведь даже ферро-ион с его радиусом *r*(Fe³⁺) = 0,63 Å предпочтительнее, чем Fe²⁺. Тем не менее известно, например, об изоморфном замещении Al³⁺, *r*(Al³⁺) = 0,53 Å [25], на Fe²⁺ или Fe³⁺ как в природных [26], так и в синтетических молекулярных ситах [27]. Расположение ферро-иона в цеолитовой фазе определить легче, чем ферро-иона, поскольку для Fe³⁺-иона характерны и тетраэдрические, и октаэдрические позиции, а для Fe²⁺-иона – по большей части только октаэдрические. Можно предположить, что ферро-ион хотя бы частично встраивается в обменные катионные тетраэдрические позиции SiO₂ в средне- или крупнопористом каркасе и стенках мезопор МСМ-48, но в основном, по-видимому, он находится вне каркаса или в нецеолитовой фазе.

Интенсивность дифракционного пика (211) уменьшается с увеличением содержания Fe²⁺, что свидетельствует о разупорядочении структуры МСМ-48, которое может быть связано с увеличением числа дефектов и напряженностью связей в этих материалах. Дифракционные картины прокаленных образцов FeМСМ-48 с молярным соотношением Fe : Si в диапазоне от 1 : 99 до 5 : 95 отчетливо показывают только один пик (211), который можно индексировать как кубическую структуру. На рентгенограммах образцов с различным соотношением Fe : Si, детемплатированных в Сокслете, вторичные пики, которые указывали бы на дальний порядок структуры МСМ-48, отсутствуют. Следовательно, дальнедействующий порядок структуры FeМСМ-48 не может быть улучшен за счет обработки вещества в Сокслете. Кроме того, интенсивности пика (211) у образ-

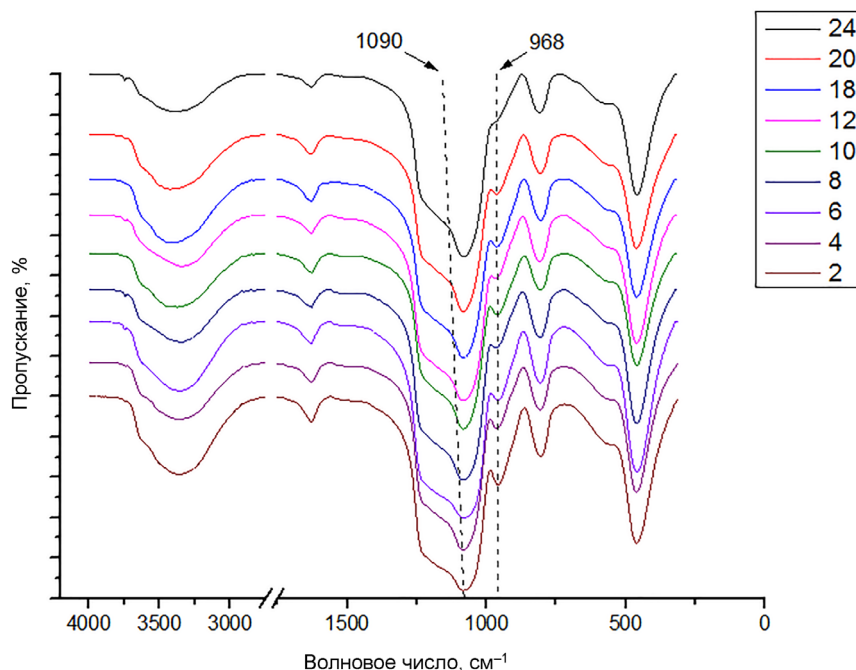


Рис. 5. ИК-спектры с Фурье-преобразованием «кислотных» (2, 4, 10, 12, 18, 20) и «основных» (6, 8, 24) образцов МСМ-48 (2, 4, 6, 8) и FeMCM-48 (10, 12, 18, 20, 24) с молярным соотношением Fe:Si, равным 1:99 (10, 12) и 5:95 (18, 20, 24), после обработки в Сокслете (4, 8, 12, 20, 24). Все образцы прокалены при 923 К. Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 5. IR spectra with Fourier transform of “acidic” (2, 4, 10, 12, 18, 20) and “basic” (6, 8, 24) MCM-48 (2, 4, 6, 8) and FeMCM-48 (10, 12, 18, 20, 24) samples with Fe:Si molar ratios of 1:99 (10, 12) and 5:95 (18, 20, 24) after Soxhlet treatment (4, 8, 12, 20, 24). All samples were calcined at 923 K. Sample numbers correspond to the numbering in Tables 1 and 2

цов FeMCM-48 с различным содержанием Fe(II), детемплатированных прокаливанием, выше, чем у образцов, детемплатированных экстракцией. Это указывает на более высокую организацию пор в отсутствие экстрагирования. Согласно приведенным результатам, более упорядоченный мезопористый образец FeMCM-48 может быть получен при меньшем соотношении Fe : Si.

ИК-Фурье-спектры в каркасной и гидроксильной области чисто силикатных МСМ-48 и ферросиликатных образцов FeMCM-48 демонстрируют полосы, характерные для мезопористых материалов типа МСМ-48, как показано на рис. 5. В каркасной области (1300–400 см⁻¹), фундаментальная полоса колебаний ≈ 1090 см⁻¹, характерная для всех кремнеземов и полисилоксанов, относится к $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$. Полосы ≈ 965 см⁻¹, наблюдаемые для образцов FeMCM-48, соответствуют валентным колебаниям $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe})$, присутствующим в каркасе МСМ-48. Однако полоса ≈ 960 см⁻¹ наблюдается также в образце МСМ-48. Ее причисляют к валентным колебаниям связей Si-O в группах Si-OH [28] и, следовательно, ее нельзя рассматривать как доказательство включения Fe²⁺, поскольку в составе МСМ-48 всегда присутствует большое количество силанольных групп. Тем не менее надо отметить, что полоса слегка смещается в сторону более низкого волнового числа (≈ 968 – 965 см⁻¹) в образцах FeMCM-48 по сравнению с волновым числом (≈ 962 – 958 см⁻¹) в МСМ-48. В то же время можно заметить, что замещение протона низковалентным катионом Fe²⁺ приводит к смещению примерно на 20 см⁻¹ полосы 1090 см⁻¹ в сторону больших частот, а также к уменьшению интенсивности полосы 960 см⁻¹ и формированию плечевого пика $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe}^{2+})$ (рис. 5, образцы 18, 20, 24).

Объясняется это тем, что кратность силоксановой связи в поверхностной группировке Si-O-Fe²⁺ увеличивается, что вызывает понижение прочности силоксановых связей в мостике Si-O-Si. Обычно это принимают за доказательство введения металла в каркас микропористых и мезопористых металлосиликатов [29, 30]. Таким образом, ферро-ион может быть частично включен в каркас МСМ-48, но в основном он находится во внекаркасной области.

Заклучение. Для синтеза ферросиликатного нанокompозита с текстурными свойствами в «нанодиапазоне» размеров частиц и пор предложен и реализован метод, основанный на использовании в качестве матрицы мезопористого кремнезема с геометрической топологией МСМ-48, осажденного темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа(II). Метод позволяет контролируемо производить ферросиликатный нанокompозит с широким набором характерных значений удельной поверхности, распределения пор по размерам, объема и диаметра мезопор. Полученные нанокompозиты могут быть высокоэффективными катализаторами Фентона в типичных условиях, а также найти широкое применение в различных гетерогенных металлооксидных каталитических системах, иллюстрируя перспективный способ формирования в них активных центров.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (2022–2024, договор № X22УЗБ-013).

Acknowledgements. This work has been supported by The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (2022–2024, contract with BRFFR no. X22УЗБ-013).

Список использованных источников

1. Meynen, V. Verified syntheses of mesoporous materials / V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – Vol. 125, iss. 3. – P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
2. Mesoporous Silica Applications / L. F. Giraldo [et al.] // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 258, iss. 1. – P. 129–141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>
3. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures / D. Zhao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, N 2. – P. 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
4. Bagshaw, S. A. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants // S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia // *Science.* – 1995. – Vol. 269, N 5228. – P. 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
5. Sierra, L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant // L. Sierra, J.-L. Guth // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – Vol. 27, iss. 2–3. – P. 243–253. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00258-3)
6. Corma, A. Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions / A. Corma, Q. Kan // *Chem. Commun.* – 1998 – N 5. – P. 579–580. <https://doi.org/10.1039/A709093E>
7. Sayari, A. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials // A. Sayari, S. Hamoudi // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13, N 10. – P. 3151–3168. <https://doi.org/10.1021/cm011039l>
8. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to healthcare applications / J.-B. Fan [et al.] // *J. Mater. Chem. B.* – 2013. – N 17. – P. 2222–2235. <https://doi.org/10.1039/C3TB00021D>
9. Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones using Fe containing MCM-48 cubic mesoporous materials / H. Subramanian [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 330, N 1–2. – P. 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.07.003>
10. Taguchi, A. Ordered mesoporous materials in catalysis / A. Taguchi, F. Schuth // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – Vol. 77, iss. 1. – P. 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
11. Davis, M. Ordered porous materials for emerging applications / M. Davis // *Nature.* – 2002. – Vol. 417. – P. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
12. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends / Cai Zh. [et al.] // *Environ. Sci.: Nano.* – 2018. – Vol. 5, N 1. – P. 27–47. <https://doi.org/10.1039/C7EN00644F>
13. Wang, W.-W. Synthesis and magnetic property of silica/iron oxides nanorods / W.-W. Wang, J.-L. Yao // *Mater. Lett.* – 2010. – Vol. 64, N 7. – P. 840–842. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.034>
14. Kuznetsova, T. F. Synthesis and Modification of Ordered Silica Materials / T. F. Kuznetsova, Y. D. Sauka // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2022. – Vol. 58. – P. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020113>
15. Sol-Gel Synthesis, Texture and Catalytic Activity of Titania-Silica Sorbents / T. F. Kuznetsova [et al.] // *SN Applied Sciences.* – 2019. – Vol. 1. – P. 1734–1745. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1781-9>
16. Kuznetsova, T. Template synthesis and gas adsorption properties of ordered mesoporous aluminosilicates / T. F. Kuznetsova, Y. D. Sauka, A. I. Ivanets // *Appl. Nanoscience.* – 2021. – Vol. 11, N 6. – P. 1903–1915. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01871-y>
17. Kuznetsova, T. F. Effect of a template in the synthesis of multi-dimensional nanoporous aluminosilicate with the composition of 25% Al₂O₃-75% SiO₂ / T. F. Kuznetsova, S. I. Eremenko // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 89. – P. 1269–1274. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070201>
18. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals / S. K. Jana // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – Vol. 68, iss. 1–3. – P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.010>
19. Ulagappan, N. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica / N. Ulagappan, C. N. R. Rao // *Chem. Commun.* – 1996. – N 24. – P. 2759–2760. <https://doi.org/10.1039/CC9960002759>

20. Theoretical and Experimental Studies of Capillary Hysteresis in MCM-41. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption / A. V. Neimark [et al.] // Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption. – Springer US, 1996. – P. 667–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5_83
21. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069 <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
22. Ramirez, A. Study of the Acidic Sites and Their Modifications in Mesoporous Silica Synthesized in Acidic Medium under Quiescent Conditions / A. Ramirez, B. L. Lopez, L. Sierra // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, N 35. – P. 9275–9280. <https://doi.org/10.1021/jp0351472>
23. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures / A. Monnier [et al.] // Science. – 1993. – Vol. 261, N 5126. – P. 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
24. Olivier, J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory / J. P. Olivier // Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption. – Springer US, 1996. – P. 699–706. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5>
25. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767. <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. The state of iron in natural zeolites: A Mössbauer study / R. Roque-Malherbe [et al.] // Zeolites. – 1990. – Vol. 10, iss. 7. – P. 685–689. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90080-B](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90080-B)
27. Ratnasamy, P. Ferrisilicate analogs of zeolites / P. Ratnasamy, R. Kumar // Catal. Today. – 1991. – Vol. 9, N 4. – P. 329–416. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P)
28. Decottignies, M. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels / M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki // J. Mater. Sci. – 1978. – Vol. 13. – P. 2605–2618. <https://doi.org/10.1007/BF02402747>
29. Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite / M. R. Boccuti [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989. – Vol. 48. – P. 133–144. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60677-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60677-1)
30. Synthesis of Hydrothermally Stable and Long-Range Ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 Materials / Y. Shao [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, N 44. – P. 20835–20841. <https://doi.org/10.1021/jp054024+>

References

1. Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Materials*, 2009, vol. 125, iss. 3, pp. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
2. Giraldo L. F., Lopez B. L., Perez L., Urrego S., Sierra L., Mesa M. Mesoporous Silica Applications. *Macromolecular Symposium*, 2007, vol. 258, iss. 1, pp. 129–141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>
3. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
4. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science*, 1995, vol. 269, no. 5228, pp. 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
5. Sierra L., Guth J.-L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous Mesoporous Materials*, 1999, vol. 27, iss. 2–3, pp. 243–253. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00258-3)
6. Corma A., Kan Q. Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions. *Chemical Communications*, 1998, no. 5, pp. 579–580. <https://doi.org/10.1039/A709093E>
7. Sayari A., Hamoudi S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry Materials*, 2001, vol. 13, no. 10, pp. 3151–3168. <https://doi.org/10.1021/cm011039l>
8. Fan J.-B., Huang C., Jiang L., Wang S. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to healthcare applications. *Journal Materials Chemistry B*, 2013, no. 17, pp. 2222–2235. <https://doi.org/10.1039/C3TB00021D>
9. Subramanian H., Nettleton E. G., Budhi S., Koodali R. T. Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones using Fe containing MCM-48 cubic mesoporous materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, vol. 330, no. 1–2, pp. 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.07.003>
10. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Materials*, 2005, vol. 77, iss. 1, pp. 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
11. Davis M. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, vol. 417, pp. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
12. Cai Zh., Dwivedi A. D., Lee W.-N., Zhao X. et al. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends. *Environmental Science: Nano*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 27–47. <https://doi.org/10.1039/C7EN00644F>
13. Wang W.-W., Yao J.-L. Synthesis and magnetic property of silica/iron oxides nanorods. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, no. 7, pp. 840–842. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.034>
14. Kuznetsova T. F., Sauka Y. D. Synthesis and Modification of Ordered Silica Materials. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2022, vol. 58, pp. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020113>
15. Kouznetsova T. F., Sidorenko A. Yu., Ivanets A. I. et al. Sol-Gel Synthesis, Texture and Catalytic Activity of Titania-Silica Sorbents. *SN Applied Sciences*, 2019, vol. 1, pp. 1734–1745. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1781-9>
16. Kouznetsova T., Sauka J., Ivanets A. Template synthesis and gas adsorption properties of ordered mesoporous aluminosilicates. *Applied Nanoscience*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 1903–1915. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01871-y>

17. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Effect of a template in the synthesis of multi-dimensional nanoporous aluminosilicate with the composition of 25% Al_2O_3 -75% SiO_2 . *Russian Journal of Physic and Chemistry A*, 2015, vol. 89, pp.1269–1274. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070201>
18. Jana S. K., Nishida R., Shindo K., Kugita T., Namba S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals. *Microporous Mesoporous Materials*, 2004, vol. 68, iss. 1-3, pp. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.010>
19. Ulagappan N., Rao C. N. R. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chemical Communications*, 1996, no. 24, pp. 2759–2760. <https://doi.org/10.1039/CC9960002759>
20. Neimark A. V., Ravikovitch P. I., Domhnaill S. C. O., Schuth F., Unger K. K. Theoretical and Experimental Studies of Capillary Hysteresis in MCM-41. *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer US, 1996, pp. 667–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5_83
21. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015. vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
22. Ramirez A., Lopez B. L., Sierra L. Study of the Acidic Sites and Their Modifications in Mesoporous Silica Synthesized in Acidic Medium under Quiescent Conditions. *Russian Journal of Physic and Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 35, pp. 9275–9280. <https://doi.org/10.1021/jp0351472>
23. Monnier A., Schuth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, 1993, vol. 261, no. 5126, pp. 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
24. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory. *Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer US, 1996, pp. 699–706. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5>
25. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, vol. A32, pp. 751–767. <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Roque-Malherbe R., Diaz-Aguila C., Reguera-Ruiz E., Fundora-Llitas J., Lopez-Colado L., Hernandez-Velez M. The state of iron in natural zeolites: A Mössbauer study. *Zeolites*, 1990, vol. 10, iss. 7, pp. 685–689. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90080-B](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90080-B)
27. Ratnasamy P., Kumar R. Ferrisilicate analogs of zeolites. *Catalysis Today*, 1991, vol. 9, no. 4, pp. 329–416. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P)
28. Decottignies M., Phalippou J., Zarzycki J. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. *Journal of Materials Science*, 1978, vol. 13, pp. 2605–2618. <https://doi.org/10.1007/BF02402747>
29. Boccuti M. R., Rao K. M., Zecchina A., Leofanti G., Petrini G. Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, vol. 48, pp.133–144. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60677-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60677-1)
30. Shao Y., Wang L., Zhang J., Anpo M. Synthesis of Hydrothermally Stable and Long-Range Ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 44, pp. 20835–20841. <https://doi.org/10.1021/jp054024+>

Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Копыш Елизавета Александровна – мл. науч. сотрудник, магистрант. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liza_kopusch@mail.ru

Кульбицкая Людмила Викторовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lyul401@yandex.by

Жумаева Дилноза Жураевна – д-р техн. наук. Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан (77-А, ул. Мирзо Улугбека, 100170, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: d.jumayeva@list.ru

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiiivanets@yandex.by

Information about the authors

Kouznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Kopysh Elizaveta A. – Junior Researcher, Master's Student. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liza_kopusch@mail.ru

Kulbitskaya Lyudmila V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lyul401@yandex.by

Jumaeva Dilnoza J. – D. Sc. (Engineering). Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (77-A, Mirzo Ulugbek Str., 100170, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: d.jumayeva@list.ru

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@yandex.by