НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 04
Том 87 / Vol. 87
2021
https://ucj.org.ua

UKRAINIAN CHEMISTRY JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Л. М. Рождественська, К. О. Куделко, Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько, В. М. Огенко
МЕМБРАНИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1d-, 2d- ТА 3d-ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ 79

А. Омельчук
ЯК ІЗОЛЮВАТИ РАДІОНУКЛІДИ? ПРО ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ВІД РАДІОНУКЛІДНОГО ЗАБРУДНЕННЯ — РОЗРОБКУ ХІМІКІВ АКАДЕМІЇ.... 111

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

В. А. Литвин, Р. Л. Галаган, Д. А. Щепак
БІМЕТАЛ-КАРБОНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ CuCo@C НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ 117

Симонов А. Л., Діамант В. А.
ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІЗАЦІЇ АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЦИНК-МАРГАНЦЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ..... 128

НОВИНИ НАУКОВОГО СВІТУ

Першина К. Д., Перинська Н. І.
ЄВРОПЕЙСЬКА ФЕДЕРАЦІЯ АКАДЕМІЙ ПРИРОДНИЧИХ ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК (ALLEA) .. 137

ВІТАННЯ 157

Contents

PHYSICAL CHEMISTRY

L.M. Rozhdestvenska, K.O. Kudelko, Ye.O. Kolomiets, Yu.S. Dzyazko, V.M. Ogenko
MEMBRANES FUNCTIONALIZED WITH 1d, 2d and 3d CARBON MATERIALS 79

A. Omelchuk
HOW TO ISOLATE RADIONUCLIDES? ON THE ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FROM RADIONUCLIDE CONTAMINATION — DEVELOPMENT BY CHEMISTS OF THE ACADEMY 111

INORGANIC CHEMISTRY

V.A. Litvin, R.L. Galagan, D.A. Shchepak
BIMETAL/CARBON NANOCOMPOSITES CuCo@C BASED ON SYNTHETIC HUMIC ACIDS 117

Simonov A. L., Diamant V. A.
RECYCLING TECHNOLOGY OF ACTIVE MATERIALS OF THE ZINC-MANGANESE CURRENT SOURCES 128

NEWS OF THE SCIENTIFIC WORLD

Pershina K.D., Perynska N.I.
THE EUROPEAN FEDERATION OF ACADEMIES OF SCIENCES AND HUMANITIES (ALLEA) 137

CONGRATULATION 157

УДК 544.726+637.1 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110

МЕМБРАНИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1d-, 2d- ТА 3d-ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Л. М. Рождественська*, К. О. Куделко, Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько, В. М. Огенко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Розглянуто модифікування полімерних та керамічних мембран новітніми одно,-дво- та тривимірними вуглецевими наноматеріалами: вуглецевими нанотрубками, фуленами та їхніми похідними, окисленим та відновленим графеном. Показано, що вуглецеві матеріали можна інкорпорувати до мембранних матриць як у вигляді самостійних компонентів, так і в складі багатокомпонентного модифікатора. Основними способами модифікування є додавання модифікаторів до розчину полімеру з подальшим формуванням полімерних мембран, інкорпорування наночастинок до пор попередньо сформованих мембран, осадження на зовнішній поверхні, формування безпосередньо у порах матриці. Отримані композиційні мембрани мають підвищену механічну міцність, їх застосовують для первапорації, газорозділення, баромембранних процесів та низькотемпературних паливних елементів. Гідрофільні вуглецеві модифікатори збільшують стійкість мембран до забруднень органічними речовинами та біообростання, покращують їхню розділову здатність. Іонообмінні мембрани, модифіковані фуленолами та окисленим графеном, зберігають високу протонну провідність за умов підвищених температур та низької вологості. Вуглецеві добавки сприяють підвищенню продуктивності та забезпечують антибактеріальну активність композитних мембран у процесах баромембранного розділення. Композити, що включають нанотрубки та іонообмінний біополімер або окислений графен та неорганічний іоніт, надають полімерним мембранам селективності щодо неорганічних іонів. Розділова здатність таких мембран зумовлена як розмірним, та і зарядовим ефектами. Агрегати наночастинок модифікатора блокують пори і не пропускають великі молекули органічних речовин всередину мембран, а функціональні групи модифікатора забезпечують зарядовий ефект.

Ключові слова: мембрани, наноматеріали, вуглецеві нанотрубки, фуленен, графен.

ВСТУП. Мембранні технології (зворотний осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація, мікрофільтрація тощо) набувають широкого розповсюдження як процеси фазового розділення: очищення питної води, стічних вод, промислових стоків, рідких відходів та вилучення цінних компонентів [1]. Мембрани є ключовими елементами цих процесів. Очікується, що світовий ринок мембран до 2024 року зросте до 8,3 млрд доларів США. Зважаючи на пандемію 2019–21 рр., можна прогнозувати, що попит на мембрани в наступному десятилітті значно зросте. Розвиток ринку комерційних мембран є доволі актуальним, оскільки мембранні технології у процесах гемодіалізу, нанофільтрації, ультрафільтрації, зворотнього і прямого осмосу, електродіалізу є найбільш прибутковими [3].

Основні зусилля дослідників, які займаються мембранними матеріалами, спрямовані на: (i) розроблення мембран, що поєднують високу продуктивність і високу роздільну здатність у заданих умовах, (ii) поліпшення механічної міцності, хімічної та термічної стійкості мембран, (iii) надання властивостей високої стійкості до забруднення органічними речовинами та біозабруднення. Такі проблеми можна вирішити шляхом створення органічно-неорганічних сепараторів [3–5] або модифікуванням комерційних полімерних мембран неорганічними частинками: гідрофосфатом цирконію [6–11], оксидами цирконію [6, 7, 12, 13], титану [13–16], цинку [13], кремнію [16–18], Fe_3O_4 [19–20]. Інший спосіб – модифікування полімерних та керамічних мембранних матриць сучасними вуглецевими наноматеріалами: одновимірними багатошаровими нанотрубками, двовимірним графеном (окисленим, ОГ або відновленим, ВГ), тривимірними фулеренами (рис. 1), [21].

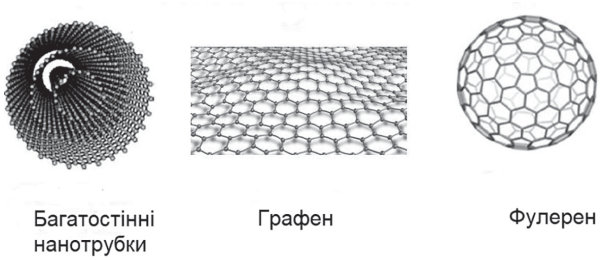


Рис. 1 Вуглецеві наноматеріали для надання функціональних властивостей мембранам

Функціоналізацію мембран можна здійснювати шляхом введення модифікатора у реакційну суміш при формуванні полімеру з подальшим відливом мембрани. Іншим способом є введення модифікатора в попередньо сформовану мембранну матрицю. У цьому випадку використовують додаткову в'яжучу речовину і, отже, можна функціоналізувати лише зовнішню поверхню мембрани. Слід зазначити, що графен можна використовувати як фільтр без полімерної або керамічної підложки.

У цьому огляді розглянуто вплив сучасних вуглецевих наноматеріалів на функціональні властивості композиційних мембран.

Мембрани, модифіковані вуглецевими нанотрубками

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – це одновимірні трубчасті наноутворення вуглецю, циліндричні графітові листи в якому згорнуті у трубчасту структуру. Вони можуть набувати різних форм: від прямолінійних до скручених волокон, бути як одношаровими, так і багатошаровими. Головна особливість цих вуглецевих наноструктур – унікальні функціональні властивості (механічні, електричні та хімічні). ВНТ ак-

тивно досліджують як самостійні сорбенти для очищення водних розчинів від різних домішок [25].

Завдяки таким властивостям ВНТ, як еластичність, низька щільність, однорідність та можливість взаємодії завдяки π-π-зв'язкам, вони є цікавими у ролі поверхневих наповнювачів мембран. На сьогодні для модифікування поверхні мембран використовують переважно багатошарові ВНТ. Слід зазначити, що наночастинки ВНТ значно відрізняються за своїми властивостями (табл. 1).

ВНТ досить успішно використовують у біологічних дослідженнях, а також як матеріали для доставлення ліків з огляду на їхню антибактеріальну здатність [26]. Численні дослідження механізму взаємодії вуглецевих нанотрубок із бактеріальним середовищем показали, що на властивості ВНТ впливають такі фактори, як діаметр трубок та їхня довжина. Крім цього, наявність функціональних груп на поверхні нанотрубок може дуже впливати на ступінь знезараження середовища. Окремі дані доводять: що коротша нанотрубка, то більш токсичний вплив на мікроорганізми вона має [25]. Зокрема, при взаємодії з біологічною мембраною живих клітин важливими є характеристики кінців вуглецевої трубки (закриті/відкриті). Однак вплив середовища, в якому знаходяться ВНТ, також є досить суттєвим. А саме: в рідкому середовищі коротші нанотрубки легко агрегуються і у цьому випадку меншою є ймовірність захоплення великої кількісті бактеріальних мембран, тоді як довші нанотрубки в рідкому середовищі агрегуються менше і, отже, виявляють більшу біологічну токсичність для мікроорганізмів. Вважається, що явище агломерації нанотрубок [27] пов'язане з дією сил Ван-дер-Ваальса.

Вплив нанотрубок невеликого діаметру (близько 1,5 нм) на бактеріальні клітини можна порівняти з дією голки, яка гострим кінцем здатна пошкодити мембрану бактерії. Водночас вважають, що вплив нанотрубок більшого діаметру (близько 20–30 нм), швидше за все, пов'язано зі взаємодією саме стінок трубок на клітини бактерій. Крім цього, ступінь антибактеріального впливу ВНТ на мікроорганізми залежить і від форми бактеріальних клітин (кулясті, паличкоподібні тощо). Водночас механізм токсичної дії ВНТ на мікроорганізми вивчено недостатньо.

Додавання вуглецевих матеріалів до металів або полімерів дає можливість отримання більш функціональних матеріалів, легших та міцніших, із кращими механічними властивостями та провідністю [28]. Разом із фулеренами одностінні та багатошарові ВНТ характеризуються фотоактивністю, їх широко тестують на вивільнення активних форм кисню (АФК) під час УФ-опромінення.

Багатошарові ВНТ використовують також як складову двокомпонентного модифікатора для отримання композиційних мембран, стійких до біозабруднення. Так, модифікатор, до складу якого входили магнітні частинки та багатошарові нанотрубки, вводили до полісульфонових мембран [29]. Це призводило до потрійного збільшення потоку. Таку поведінку пояснюють тим фактом, що нанотрубки діють як вільні канали. Також модифіковані мембрани характеризувалися вираженими властивостями проти біозабруднення, які було розглянуто згідно з теорією Дерягіна – Ландау –

Вервей – Овербіка [30]. У роботі [29] розраховано показники електронно-донорних компонентів (γ-) модифікованих мембран, що складають 9,79 та 33,29. Автори зазначають, що такі модифіковані мембрани мають вищу здатність віддавати електрон і, отже, демонструють підвищену здатність проти засмічення мембрани в процесі фільтрації. Це призводить до збільшення конвективного потоку через модифіковані мембрани для розчинів бичачого сироваткового альбуміну (БСА), альгінату натрію, розчину дріжджів, гумінових кислот. Швидкість відновлення потоку становила 67,89%, 85,53%, 60,28 та 90,12%.

Таблиця 1
Властивості ВНТ (адаптовано з [25])

Структура та властивості	Одношарові ВНТ	Багатошарові ВНТ
Теплопровідність, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	6000	2000
Електропровідність, $См\ см^{-1}$	10^2-10^6	10^3-10^5
Термічна стійкість на повітрі, °С	>600	>600

Багатошарові вуглецеві нанотрубки в складі композиційного модифікатора хітозан/ПЕГ/ВНТ/йод вводили до реакційної суміші синтезу мембрани на стадії інверсії фаз [31]. Спектроскопічні дані показали, що додані полімери разом із нанотрубками посилюють взаємодію йоду (0,10–0,31 мас.%) із вихідною матрицею. Механізм взаємодії компонентів описано з точки зору воднев их зв'язків, що призводить до покращення як механічних властивостей (гладкість, шорсткість), так і експлуатаційних характеристик мембран. У модифікованих сепараторах спостерігаємо зміну: контактного кута змочування (від 70,3° до 59,3°); пористості (середнього радіусу пор від 13,3 нм до 23,2 нм); механічної міцності (модуля Юнга від 6138,6 МПа до 7824,9 МПа); покращення продуктивності від 212,8 до 220,4 $дм^3\ м^{-2}\ год^{-1}$.

О-ВНТ використано для функціоналізації ультрафільтраційних полісульфонових мембран із тонким шаром поліаміду [32]. Наявність гідрофільного О-ВНТ у вихідній мембрані пояснюють взаємодією мономеру внаслідок водневого зв'язку. У результаті на поверхні матриці утворюється тонкий шар, який покращує проникність та елімінацію органічної речовини через пористі канали.

Багатошаровими ВНТ із зовнішнім діаметром 30–50 нм і довжиною 5–20 мкм модифікували порожнисті волокнисті мембрани [33], які застосували для видалення органічних речовин зі стічних вод. Встановлено, що використання модифікованих ВНТ-мембран водночас з їхнім попереднім озонуванням покращує якість пермеату та збільшує його потік. У підсумку швидкість забруднення такої мембрани знижується, а очищення поверхні шляхом промивання стає більш ефективним. Крім цього, попереднє озонування призвело до стійкості вуглецевих нанотрубок на поверхні мембрани під час хімічного очищення.

Досліджено використання полісульфонових мембран, модифікованих ПЕГ–ВНТ у мембранному біореакторі [34]. Оптимальний відсоток мембранного наповнювача становив 0,25 мас.%. Модифікована мембрана показала чотирикратне збільшення проникності води та білкового розчину 16,8 + 0,5 та 110,8 + 0,8 л $м^{-2}год^{-1}бар^{-1}$. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок до полімеру зменшує взаємодію білка з поверхнею мембрани, що покращує стійкість до забруднення на 72,9 ± 1%.

В [35] описано застосування амінофункціоналізованих багатошарових ВНТ (до 1 мас%.) для покращення властивостей поліетерсульфонових мембран. Модифікування призводило до збільшення пористості, розміру пор, шорсткості поверхні мембран. Збільшення вмісту модифікатора понад 1% погіршує пористість і шорсткість сформованої мембрани. Мембрани з 0,5–1 мас.% частинок показали кращі фільтруючі властивості: початковий потік збільшився у три рази (32 $дм^3м^{-2}год^{-1}$) порівняно з вихідним (10 $дм^3м^{-2}год^{-1}$). Залежно від кількості введених нанотрубок у полімері (від 0,05 до 2%) затримання БСА збільшувалося від 81 до 88% та стримувало процеси засмічення.

Полісульфонові мембрани, функціоналізовані карбоксильними групами та багатошаровими ВНТ (дисперсія в хітозані), досліджено в [36]. Біополімер хітозан відомий своїми сорбційними властивостями до іонів важких металів. Отриманий композит був частиною селективного шару полісульфонової мембрани. Метою дослідників було покращити розділові властивості щодо іонів важких металів. У результаті встановлено, що мембрани ефективно затримували Cu (II), Ni (II), Pb (II), Cd (II) і Co (II) з водних розчинів при pH 3 і 10. При pH 6–8 мембрани показали підвищені показники розділення Cu (II) та Pb (II), а при pH 3 вилучення іонів металів зростало з 71% до 92,2%, при pH 10 – з 93,4% до 99,9%.

У роботі [37] автори функціоналізували ВНТ окисленням, ацилюванням, азидуванням та надалі вводили модифікатори у полісульфонову мембрану. Показано, що зі зростанням кількості вуглецевих трубок у мембрані гладкість поверхні збільшується. За даними термічного аналізу було встановлено, що введення ВНТ у кількості 0,1–0,5 мас % у полімері підвищує його термостійкість. Модифікатор ВНТ з азидною групою (1%) змінює контактний кут змочування з 77,7° до 26,3°. Видалення іонів металів модифікованою полісульфоновою мембраною з окисленими ВНТ при 0,49 МПа збільшило селективність: для Cr (IV) з 10,2 до 86,2%, для Cu (II) з 10,1 до 79,3%, для Pb (II) з 10,5 до 41,3%, для Cd (II) від 9,9 до 71,6%, для As (III) 10,9 до 83,6%. Введений у полімер вуглецевий модифікатор зменшує розмір пор до 20–30 нм.

У результаті прищеплення багатошарових ВНТ до поверхні поліамідної мембрани [38] контактний кут змочування змінювався з 45° до 75° залежно від вмісту модифікатора (від 0 до 10 мг $г^{-1}$). На підставі діаграм напружень і деформацій було встановлено, що міцність модифікованої мембрани збільшується у 3 рази за вмісту компонента 15 мг $г^{-1}$ (від вихідних 10 мПа збільшено до 35 мПа). Видалення гумінових кислот із розчинів композитними мембранами збільшується з 54 (вихідна мембрана) до 90% (110 мг $г^{-1}$ модифікатора).

Двошарову мембрану, отриману методом міжфазної полімеризації компонентів

полідопамін/ВНТ тримезол хлоридом у полісульфоновій матриці, тестовано в процесах прямого осмосу [39]. Функціоналізовані мембрани мають вищі значення потоку води без зменшення кількості розчинених речовин. Зразок зі вмістом ВНТ (0,05%) в обох шарах мембрани охарактеризовано як дуже стійкий до забруднення.

За допомогою вакуумної фільтрації суспензії (0,15 г/л) багатошарові ВНТ вводили до поверхні мембрани на основі полівінілфториду [40]. У результаті модифікування контактний кут змочування зменшився з 91,2° до 64,6°. Модифікована мембрана більш ефективно розділяла розчини $CaHCO_3$ (зменшення потоку з 98% до 95%), за той самий період для вихідної мембрани параметри потоку змінюються з 96 до 90%; для розчину БСА: модифікована мембрана – 97–67%, вихідна – 95–57%.

Мембрани, що містять фулерени

Фулерен – це алотропна форма вуглецю, молекула якої є тривимірним порожнім сферичним каркасом (рис. 2). Формула фулеренів – Cn, де n = 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 74, 76, 84, 164, 192, 216 тощо [41]. Найбільш стабільною є форма C_{60}, яка складається з 12 п'ятикутних та 20 шестикутних граней [42]. Цю форму було вперше отримано термічним випаровуванням графіту в електричній дузі.

Наноматеріали на основі C_{60} є перспективними для сонячних елементів та напівпровідників, їх застосовують для виробництва косметики та ліків.

Застосування фулеренів у поєднанні з УФ-опроміненням розглядають як удосконалений процес дезінфекції та для інактивації вірусів [43]. Фулерени розглядають також як модифікатори поверхні мембран для запобігання біофаулінгу, особливо для придушення утворення біоплівки. Фулерени характеризуються значною спорідненістю до електронів та реакційною здатністю, вони утворюють активні форми кисню: синглетний кисень та супероксиди. Таким чином мембрани, що містять фулерени, здатні інактивувати мікроорганізми та окислювати органічні речовини. Коли фулерени включаються до полімерної матриці, вони зберігають свої унікальні властивості [44]. Однак функціональні властивості полімеру при цьому змінюються.

Обмежена розчинність фулеренів у воді перешкоджає їхньому застосуванню для прямого модифікування мембран [45]. Проблему можна вирішити їхньою хімічною функціоналізацією, наприклад, прикріпленням полярних груп до молекул C_{60}. Різні похідні фулеренів, що містять гідрофільні або гідрофобні групи, розглянуто в [46]. У центрі уваги такі матеріали, як водорозчинні вуглецеві нанокластери, що містять гідроксильні та карбоксильні групи, та гідрофобні фулерени, такі як метало- та метанофулерени. Наприклад, фулеренол є складним аніон-радикалом фулерену, хімічна формула якого $C_{60}(OH)$ x(O)y (x+y=24-26) (рис. 2). Це середня формула, яка відповідає суміші фулеренів, що містить різну кількість гідроксильних груп. Їхній вміст визначає розчинність фулеренолів у воді, на відміну від фулеренів, які повністю не розчиняються у воді.

І фулерени, і фулереноли з низьким рівнем гідроксилювання застосовують для модифікування мембран для (i) низькотемпературних паливних елементів, (ii) процесів первапорації, (iii) процесів фільтрування.

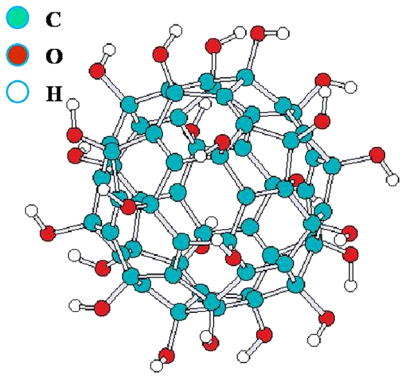


Рис. 2. Фулеренол (адаптовано з [47])

Одним із перспективних напрямків застосування фулерен-модифікованих мембран є використання в прямому метанольному паливному елементі (ПМПЕ). ПМПЕ – це різновид паливного елемента з протонообмінною мембраною, в якому паливо (метанол) попередньо не розкладається з виділенням водню, а безпосередньо його використовують у паливному елементі. Каталітичне окислення метанолу відбувається на аноді:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^- \quad (1)$$

Протони проходять через протон-провідну мембрану в напрямку катода, де взаємодіють з киснем:

$$1.5O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O\,. \quad (2)$$

Електрони проходять через зовнішній контур від анода до катода. Сумарне рівняння має вигляд:

$$CH_3OH + 1.5\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O. \quad (3)$$

Робочий діапазон ПМПЕ – 50–120 °C. Завдяки своїм перевагам подібний тип паливного елемента є кращим кандидатом для застосування як у мобільних телефонах та товарах широкого вжитку, так і в двигунах автомобілів. Протонпровідна мембрана є ключовим елементом цих пристроїв і визначає ефективність їхньої роботи. (рис. 4а). Традиційно використовують перфторовані полімерні мембрани типу Nafion. Зазначені мембрани складаються з розгалужених гідрофобних фторвуглецевих ланцюжків, що закінчуються гідрофільними сульфогрупами $–SO_3H$. Ці групи розгортаються одна до одної, утворюючи водовмісні кластери та канали, в яких здійснюється транспорт протонів (рис. 3).

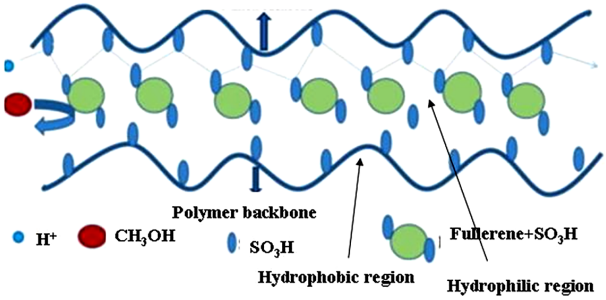


Рис. 3. Схема транспортних каналів та переносу іонів протонів у мембрані Nafion (адаптовано з [49]).

Механізм провідності через кластери та канали описано у численних оглядах, наприклад [48]. Отже, протонна провідність дуже залежить від вмісту води в іонних каналах, а температурний інтервал ефективності обмежений 90 ^{0}C. За більш високої температури мембрана зневоднюється – в результаті провідність протонів швидко зменшується.

Із метою розширення температурного діапазону, забезпечення затримки води та зменшення пропускання метанолу розробляють нові протонпровідні матеріали. Для цього використовують як додавання фулеренів до розчину відливки полімеру перед

утворенням мембрани, так і/або модифікування комерційних полімерних матриць.

Покращені протонопровідні мембрани отримували додаванням фулерену до сульфонованого пінополістиролу [50]. Включення фулерену в структуру мембрани значно поліпшило окислювальну стійкість і зменшило проникність метанолу, при цьому механічна міцність мембрани не зменшилася. Паливний елемент з мембраною, що містить 1,4-масових % фулерену, мав високу питому потужність P = 47 мВт см$^{-2}$ при щільності струму i = 200 мА см$^{-2}$ (але це значення становить 60% від ПМПЕ з мембраною Nafion). З ТЕМ досліджень зроблене припущення, що висока дисперсія фулерену в полімері та менша кількість мікропор забезпечують його ефективність у паливному елементі. Іншим припущенням є скринінг мембранних мікропор наночастинками фулерену. Як показано, наночастинки фулерену пригнічують метанольний кросовер: він нижчий на 50% порівняно з вихідною мембраною.

Фулерен C_{60} функціоналізований сульфоновою кислотою 4-бензолу діазонію вводили в мембрану Nafion за допомогою техніки лиття [49]. Встановлено, що фулерен знаходиться у кластерах полімеру. Паливний елемент, що містить таку мембрану, тестували при різних концентраціях метанолу. Модифікатор робить поверхню вихідної матриці більш рельєфною. Іншим ефектом додавання C_{60} є збільшення протонної провідності мембрани. Паливний елемент з такою мембраною демонструє кращу електрохімічну селективність і питому потужність ПМПЕ (P = 146 мВт см$^{-2}$) порівняно з вихідною мембраною. Для мембрани, що містить 1 мас.% функціоналізованого фулерену, було виявлено нижчий кросовер метанолу, а також меншу поляризацію, ніж для Nafion-117. Оптимальні умови роботи реалізуються, коли концентрація метанолу становить 2 М.

Такі похідні фулерену, як три-ціаногідрофулерен, $HC_{60}(CN)_3$ та полі {4- [2- [2-(2-метоксиетокси) етокси] етокси] бензил} фулерен, C_{60}(TEO)n, додавали до розчину лиття мембран Nafion [51]. Виявлено, що C_{60}(TEO)n дуже ефективний для покращення дисперсії $HC_{60}(CN)_3$ у матриці Nafion. Композиційні фулеренові мембрани проявляють підвищену протонну провідність за умов низької відносної вологості порівняно з вихідним полімером.

Модифікування мембрани Nafion 117 фулереном та фулеренолом $C_{60}(OH)_{12}$ призводить до збільшення протонної провідності та затримання полімером води порівняно з вихідною мембраною [52]. Вдосконалення цих функціональних властивостей спостерігали за 20–80° С, особливо за низької відносної вологості (<50%).

Синтезовано композитну мембрану на основі сульфанованого полівінілового спирту, що містить фосфорильований фулерен [53]. Протонна провідність, поглинання води та іонообмінна здатність композиційної мембрани складали 11,7×10^{-2} См см$^{-1}$, 120% та 1,67 мг-екв г$^{-1}$ відповідно. Встановлено, що напруга розімкнутого ланцюга досягає 801 мВ, питома потужність – 499,1 мВт м$^{-2}$. Модифіковану мембрану було протестовано в мікробіологічному паливному елементі для видалення іонів Cu^{2+} водночас із генерацією енергії. Максимальний ступінь видалення становив 73,2%.

Іншою важливою областю застосування фулеренів як модифікаторів є створення

мембран для розділення та первапорації газів. Полістирол є одним із перших матеріалів, який було модифіковано цим вуглецевим наноматеріалом [54]. Досліджено проникність первинного полімеру та композиту, що містить 1 мас.% фулерену, щодо O_2, N_2, CO_2, C_2H_6 та C_2H_4. Порівняно з немодифікованою мембраною коефіцієнт проникності композиту зростав на (%): 47 (N_2), 75 (C_2H_6), 41 (C_2H_4). Однак селективність для таких пар газів, як O_2 / N_2, C_2H_6/C_2H_4, була порівняно однаковою для двох типів мембран. Таке збільшення проникності пояснюють зростанням вільного об'єму завдяки введенню $C_{60.}$ Більш того, вища кількість модифікатора призводить до підвищення розміру полімерних дефектів, а також їхньої кількості. При цьому утворюються великі агломерати фулеренів, які слабко закріплюються в полімерній матриці [55]. Із цієї причини мембрани, що містять велику кількість фулерену або його похідних, виявляють погані транспортні властивості під час процесу первапорації.

У випадку додавання 1 мас.% C_{60} утворюються лише невеликі кластери фулерену в полімері [56]. Дослідження діелектричних властивостей показали збільшення часу релаксації α-переходу в полісульфоні при нагріванні в безповітряному середовищі до вищої температури, ніж температура склування полімеру. Цей ефект зумовлено сильною взаємодією ланцюгів полістиролу через молекули фулерену.

Вимірювання контактного кута змочування свідчать про посилення гідрофільності полі(фенілен-ізо-фталамідних) мембран (ПА) що містять гідрофобний фулерен (табл. 2) [57]. Кут змочування, який вимірювали для води та метанолу, зменшується зі збільшенням кількості фулерену. Мембрани використовували для розділення суміші метанол/циклогексан. Було встановлено, що всі мембрани були по суті проникними щодо метанолу. Порівняно з вихідною мембраною селективність та проникність зростають для мембран, що містять 2 і 5 мас.% C_{60}, тоді як ці транспортні параметри не пропорційні для мембран, що містять 10% фулерену. Таке аномальне відхилення пов'язано з неоднорідністю мембрани, що містить 10 мас.% C_{60}, де частина фулерену не зв'язана з полімерними ланцюгами (рис. 4).

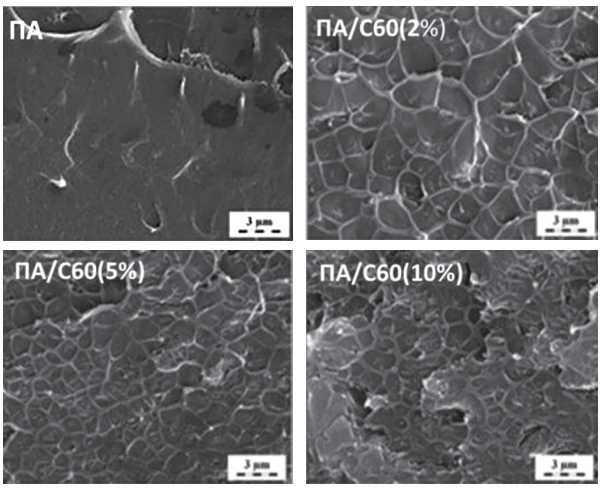


Рис. 4. СЕМ-зображення ПА мембран із різним вмістом модифікатора С60 Адаптовано з [57].

Композиційні первапораційні мембрани отримано шляхом модифікування поліфеніленоксиду та поліфеніленового ізофтамітаміду фулереном C_{60} [58]. Їхні транспортні властивості перевіряли із застосуванням сумішей етанол/оцтова кислота/вода/етилацетат та метанол/циклогексан. Як показано, модифікатор сприяє посиленню транспортних властивостей мембран.

Таблиця 2

Властивості полі(фенілен-ізо-фталамідної) мембрани, що містить C_{60} (адаптовано з [57])

C_{60} вміст, мас. %	Контактний кут змочування			Коефіцієнт дифузії CH_3OH, $м^2с^{-1}$
	вода	циклогексан	метанол	
–	79.7	25.5	18.8	2.2×10^{-14}
2	78.9	26.3	17.7	3.3×10^{-14}
5	77.5	27.7	16.9	7.2×10^{-14}
10	76.8	29.1	16.5	1.1×10^{-13}

Асиметричні композиційні мембрани, що містять фулерен, особливо на основі поліфеніленоксиду, також можна застосовувати для баромембранного розділення [59]. Мембрани тестували за допомогою фільтрації білків-калібрантів із різними молекулярними масами.

Однією з перспективних сфер застосування композиційних мембран є вилучення естрогену з води (для цього, як правило, використовують гідрофобні полімерні мембрани [60]). Естроген порушує роботу ендокринної системи і зазвичай присутній в поверхневих водах (концентрація знаходиться в межах 1–30 ppt) [61]. Що стосується гідрофобних мембран, то затримання естрогену зумовлено головним чином адсорбцією на поверхні полімеру [60]. За одночасного застосування мікро- /ультрафільтрації та адсорбції на активованому вугіллі затримуюча здатність до естрогену значно посилюється [62]. Фулерени є більш ефективними адсорбентами гідрофільних та гідрофобних органічних сполук, ніж активоване вугілля або сажа [63]. Саме тому їх можна застосовувати в комбінованих технологіях вилучення естрогену в ролі як адсорбентів, так і модифікаторів сепараторів баромембранного розділення [64, 65].

Для вилучення естрогену також використовували асиметричні полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксидні) мембрани функціоналізовані C_{60} (2 або 10% мас.), яку додавали в розчин лиття [65]. Поперечний переріз мембрани показано на рис. 5. У випадку з вихідною мембраною структура макропористої опори має форму губки. Зшивання полімерних ланцюгів із фулереном призводить до утворення досить прямих перфоруючих пор, що полегшує потік рідини під час баромембранного розділення. Збільшення вмісту C_{60} до 2 та 10% призводить до зростання потоку пермеату відповідно у 2 та 8 разів.

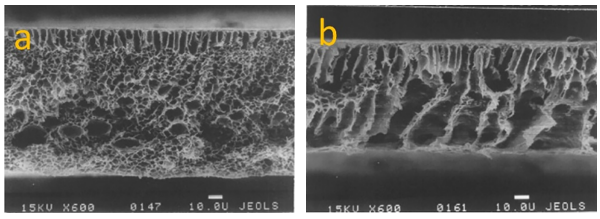
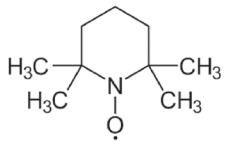


Рис. 5 Поперечні перерізи полі(2,6-диметил-1,4-феніленоксиду) мембран: первинний полімер (a), що містить 10 масових % фулерену C60 (b). Адаптовано з [65].

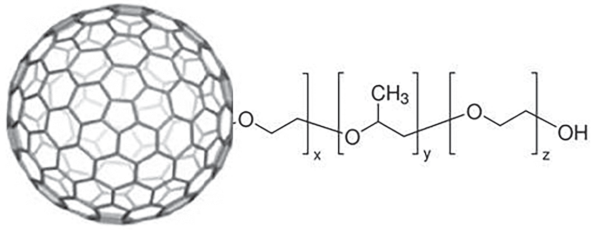
Найвищу селективність щодо естрогену (98,8%) виявлено для мембрани, що містить 2% фулерену. Подальше збільшення вмісту

C_{60} спричиняє погіршення селективності (96,8), що стає гіршим порівняно з вихідною мембраною (97,2). Слід зазначити, що в останньому випадку затримання залежить від об'єму пермеату: він становить 95–99%, коли об'єм пермеату варіюється від 100 до 600 $см^3$. Затримуюча здатність реалізується головним чином за рахунок адсорбції естрогену на мембранах, подібно до поведінки інших органічних сполук відносно полімеру, що не містить фулерену [60]. Мембрана, що містить 2% C_{60}, має найвищу швидкість адсорбції естрогену [64].

Адсорбційну здатність по відношенню до нітроксильного радикала ТЕМПО (рис. 6 а) було виявлено для фулеренвмісної трекової мембрани. Структура цього хімічно стабільного радикала включає шість членів кільця, аналогічно фулерену [66]. Загалом адсорбційні властивості фулеренів узагальнено в [67].



a



b

Рис. 6. ТЕМПО нітроксильний радикал (а) та фулерен, модифіковані Pluronic F-127 (b)

Отримано серію ультрафільтраційних мембран на основі полівініліденфториду/полівінілбутиралу, що містить 0,025–0,1 мас.% фулерену [68]. Попередньо фулерен модифікували за допомогою Pluronic F-127 (рис. 6b). Встановлено, що оптимальне співвідношення масового відсотка фулерену та Pluronic F-127 досягає 0,1:1. Мембрана, що містить модифікатор цієї композиції, забезпечує селективне затримання бромелаїну (33 кДа), ОВА (45 кДа) та БСА (68 кДа) до 98,6%.

Мембрани, модифіковані графеном

Графен – це двовимірний алотропний вид вуглецю, що складається з одного шару атомів, розташованих у стільниковій решітці. Цей вуглецевий матеріал було виділено та охарактеризовано у 2004 р. [69]. Товщина одного графенового листа становить один атом (0,54 нм). Для модифікування мембран використовують окислений графен (ОГ), який отримують хімічним методом із графіту [70]. Ця техніка дозволяє отримувати графеноподібні матеріали, які включають кілька шарів. Інший підхід – це розкриття вуглецевих нанотрубок [71]: додавання вуглецю цього типу використовували лише для модифікування неорганічних сорбентів [72]. Окислений графен можна далі перетворити у відновлений графен (ВГ). Щоб вплинути на функціональні властивості мембран, ОГ та ВГ додають на стадії їхнього формування [73]. На відміну від ВГ, ОГ містить гідрофільні фрагменти: карбоксильні, фенольні та епоксидні групи. Відновлений графен не містить кисневмісних груп. Карбоксильні групи та частина фенольних груп розташован по периметру пластівців ОГ, епоксидні групи та інша частина фенольних груп розміщені на їхній базальній площині.

ОГ характеризується такими властивостями, як висока механічна міцність, здатність утворювати стійкі колоїдні розчини

та можливість структурної трансформації. Він адсорбує неорганічні частинки з розчину. Це забезпечує утворення композитів, що містять ОГ, які можна нанести із золю нерозчинних наночастинок нерозчинних гідроксокомплексів багатовалентних металів [72, 74–77]. Іншою важливою властивістю графену є висока питома поверхня: теоретичне значення становить 2600 $м^2$ $г^{-1}$ [78]. Як правило, значно менші величини отримують методом адсорбції – десорбції азоту. Метод стандартної контактної порометрії (СКП) дає значення, близьке до теоретичного [79]. Це спричинено розклинюючим тиском октану (ідеально змочуваної рідини). Октан змочує графен, повністю проникаючи між листами. Оскільки октан повністю змочує внутрішню поверхню будь-якої твердої речовини, то пори, визначені за допомогою цієї рідини, вважають загальною пористістю [79–84]. Гідрофільні пори оцінюють за допомогою вимірювань із водою. Гідрофобна пористість – це різниця між значеннями, отриманими з використанням октану та води.

На рис. 7а показано інтегральний розподіл пор за розміром, отриманий для ОГ та ВГ [83]. У випадку Вг виявлено вищу пористість «октану» порівняно з пористістю «води». Це означає наявність як гідрофільних, так і гідрофобних пор у відновленому графені. На відміну від цього вуглецевого матеріалу, ОГ виявляє вищу пористість за водою, ніж визначену в октані. Таким чином, гідрофобні пори розпізнати неможливо. Це явище демонструє надгідрофільність пор ОГ. Подібні результати було отримано в [75, 84]. Поведінка ОГ подібна до поведінки іонообмінних смол [85] або газодифузійного шару електродів у паливних елементах із протонообмінною мембраною [86]. Композити ГДЦ–ОГ також демонструють подібні властивості: мікропори є супергідрофільними (перетин цілих кривих із віссю ординат) (рис. 7 б) [75]. Далі різниця постійна (відсутність надгідрофільності) аж до *log r* = 0,5 (нм), тобто при радіусі пор 3 нм. Ця властивість, яку визнають за збільшенням різниці між двома кривими, реалізується знову при *log r* = 0,5-0,6 (нм), 1,2–1,6 (нм), 2,5–3,5 (нм). Гідрофобність можна виразити між цими інтервалами.

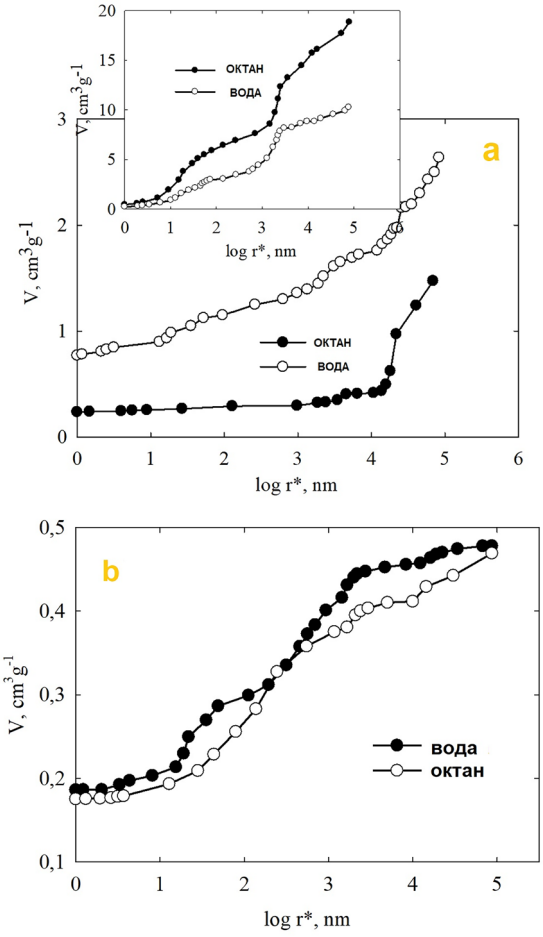


Рис. 7. Дані СКП для ОГ (а), ВГ (вставка рис. та композиту ГДЦ–ОГ (б). Адаптовано з [83] (а) та [75] (b).

Надгідрофільність ОГ зумовлена мікропорами, які утворені порожнинами між листами. Також ця унікальна властивість зумовлена і порами між агрегатами ОГ, які інкорпоровані до композиту, та між агрегатами ГДЦ, які вкриті лусочками ОГ. Гідрофільність – гідрофобність композитів ГДЦ–ОГ дають можливість використовувати їх як адсорбенти для видалення з води як неорганічних, так і органічних забруднників: U(VI) [72], Pb^{2+}, $HCrO_4^-$, фенолу, лактози [75], пестицидів [76], аніонів миш'яку та арсенатів [77]. Ці адсорбційні властивості було використано при інтегруванні композиту в процес електродіалізного знесолення молочної сироватки [87]. Інформацію про композити, що містять ОГ, узагальнено в [88].

Композит ГДЦ–ОГ було використано для модифікування полімерних мембран, які містять тонкий активний шар поліакрилонітрилу [74] (рис. 8a). Вихідні полімерні мембрани характеризувалися різним коефіцієнтом відсікання полівінілпіролідону (ПВП cut-off), молекулярна маса якого становить 40 кДа, що вказує на різний розмір пор (табл. 3). В активному шарі вихідної мембрани є відносно широкі щілини: їхня довжина – до 250 нм. Однак ширина пор становить 15–30 нм. Білі сфери – це полімерні вузли, які утворюються на поверхні під час лиття мембран. Така морфологія забезпечує роздільчі властивості полімерної мембрани.

Щодо модифікованих мембран, то їхні пори блокуються трояндоподібними утвореннями (рис. 8 b). Крім цього, частинки композиційного модифікатора також знаходяться і всередині пор.

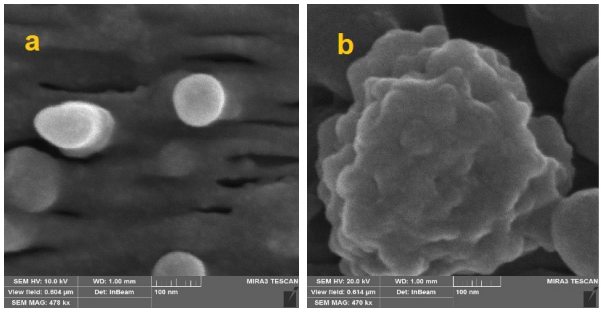


Рис. 8. Активний шар полімерних (a) та композиційних (b) матеріалів для баромембранного розділення. Композит, що містить ГДЦ–ОГ, було введено в активний шар поліакрилонітрилу.

Модифіковані мембрани демонструють нижчий потік води, ніж вихідні матеріали (див. табл. 3). Однак з'являється селективність щодо іонів жорсткості, особливо ця властивість посилюється при заміні однокомпонентного модифікатора ГДЦ на композит, що містить ОГ. Мембрана, створена на основі мембрани з найменшим розміром пор активного шару, демонструє стійкість проти забруднення при фільтруванні розчинів овальбуміну (ОВА) або БСА. У випадку фільтрування з використанням вихідної мембрани спостерігали накопичення органічних речовин всередині пор, а у випадку використання мембрани з однокомпонентним модифікатором ГДЦ – органічні забрудники відкладалися лише на її зовнішній поверхні. На відміну від відкладень всередині пор, осад із зовнішньої поверхні можна легко видалити механічно: гідродинамічними пульсаціями або зворотним потоком пермеату. А у випадку коли мембрана містить забруднювач у порах, для регенерації необхідно використовувати агресивні реагенти. Мембрана з меншими порами активного шару, яка містить композит ГДЦ–ОГ, також стійка

проти забруднення ОВА та БСА. Однак мембрана з більшими порами активного шару накопичує ОВА за рахунок гідрофобних областей композиту. Частинки БСА не накопичуються всередині пор, оскільки вони недоступні для більших частинок цього білка. Для мембран, що містять ГДЦ–ОГ, було виявлено більш високі значення потоку пермеату порівняно з мембранами, модифікованими лише ГДЦ.

Таблиця 3

Фільтрація води та механізм забруднення білками-калібраторами (адаптовано з [74])

Модифікатор	Потік ПВП через вихідну мембрану, J, $м^3\ м^{-2}с^{-1}$	Фільтрування		Фільтрація білків-калібрантів: механізм фоулінгу	
		J, $м^3\ м^{-2}с^{-1}$	φ (Ca^{2+}, Mg^{2+}), %	ОВА, 40 кДа	БСА, 69 кДа
–	5.5×10^{-6}	1.3×10^{-6}	0	Проміжний	Проміжний
ГДЦ		5.9×10^{-7}	8	Осад на поверхні	Осад на поверхні
ГДЦ–ГО		3.3×10^{-7}	14	Осад на поверхні	Осад на поверхні
–	3.3×10^{-5}	3.5×10^{-6}	0	Проміжний	Проміжний
ГДЦ		5.5×10^{-7}	5	Осад на поверхні	Осад на поверхні
ГДЦ–ГО		9.6×10^{-7}	10	Проміжний	Осад на поверхні

Проміжний механізм включає звуження пор разом з утворенням осаду на поверхні

Інший підхід отримання композиційних мембран – це нанесення графену на зовнішню поверхню полімерної основи. Отримана таким чином мембрана демонструє надшвидку нанофільтрацію [73]. Гідрофільні наностручки ОГ (кут змочування водою 41,4°) та гідрофобні ВГ (86,7°) водночас наносили на комерційну нейлонову підложку з розміром пор 0,22 мкм (рис. 9). Осадження проводили вакуумною фільтрацією з подальшим сушінням за 60 °С. Кут змочування зменшувався зі зростанням вмісту наностручок у суміші вуглецевих наноматеріалів і досягав 54,9° при 70% вмісті наностручок відносно загального об'єму змішаного модифікатора. Отриманий матеріал був стійкий у деіонізованій воді, а також у кислих та лужних розчинах.

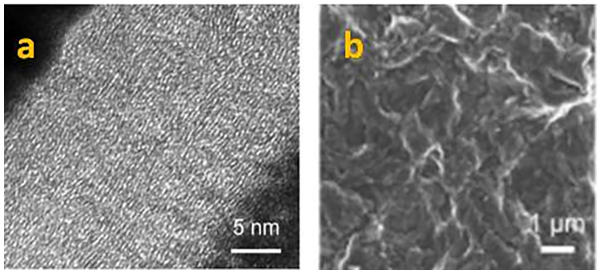


Рис. 9 Шар фільтруючої мембрани, що містить наностручки ОГ та ВГ: ТЕМ-зображення (a) та СЕМ(b)-зображення з високою роздільною здатністю (адаптоване за [73])

Мембрани випробовували в процесах фільтрації розчинів, що містять 10 мг $дм^{-3}$ органічних барвників різних розмірів та електричних зарядів: метиловий червоний (гідратований радіус 4,87 Å, нейтральний), метиловий оранжевий (4,96 Å, негативний), метилен блакитний (5,04 Å, позитивний) та бенгальський рожевий (5,88 Å, негативний). Розчини барвників фільтрували при 5 бар. Як було встановлено, швидкість фільтрації залежить від типу барвника, з одного боку, і від складу фільтруючого шару, з іншого. Порівняно з мембраною, що містить лише ВГ, потік пермеату збільшується в 12–32 рази для мембрани, що містить 70% наностріочок ОГ (664 $дм^3м^{-2}год^{-1}бар^{-1}$). Слід зазначити, що наявність будь-якого барвника покращує перенос води. Найкраще затримання (> 99) було виявлено для метилово-червоного (50–70 об.% наностріочок) і бенгальського рожевого (як для ВГ, так і для всіх сумішей). Регенерацію мембран проводили промиванням деіонізованою водою. Мембрана з однаковим вмістом ВГ та наностріочок була стабільною упродовж п'яти тестів із регенерацією, демонструючи рівень затримання > 97% бенгальського рожевого та метиленового синього барвників. Така поведінка вочевидь зумовлена сильною взаємодією π − π та силами ван-дер-Ваальса між листами ВГ.

Рідини різної в'язкості фільтрували через шар ГО, який наносили на макропористий нейлоновий носій [89]. Загалом потік пермеату корелював із в'язкістю рідини. Однак потік ацетону в 2 рази вищий, ніж потік води, хоча коефіцієнт в'язкості для цих рідин становить 3.

Композитну мембрану, що містить TiO_2 та ОГ, було синтезовано згідно нового підходу до виготовлення неперервних наноканалів у мембрані з двовимірною ламінарною структурою [90]. У такій мембрані інтеркальовані частинки TiO_2 було синтезовано in situ в нанолистах МХену. Водопроникність отриманої мембрани становила близько 90 $дм^3\ м^{-2}\ год^{-1}\ бар^{-1}$, що у 7,3 рази вище, ніж потік пермеату у вихідній ОГ мембрані. Також потік у 2,4 рази вищий порівняно з мембраною ОГ/TiO_2, виготовленою традиційними методами. Рівень затримання різних органічних барвників перевищував 97%. Мембрану також випробовували в процесах фільтрації неорганічних солей. Цікаво, що мембрана більше затримувала Na_2SO_4 (60%), ніж сульфат двовалентного металу ($MgSO_4$, 35%). Вилучення органічних та неорганічних іонів частково спричинене адсорбцією [91–93]. Вплив електричного поля на розділення іонів розглянуто в [94].

У роботі [95] було отримано мембрани, що включали полівініліденфторидний носій, ОГ та Ag, із подальшим просоченням іонними рідинами. Ці матеріали використовували для розділення C_2H_4/C_2H_6. Поєднання нанопор, які пронизують етилен, і площинних наноканалів забезпечує високу проникність етилену та надвисоку селективність.

Неорганічні мембрани, що містять вуглецеві наночастинки

Вуглецеві наноматеріали, такі як аерогелі [96], графенові губки [97] або багатошарові ВНТ [98], можна отримати з природних полісахаридів: бактеріальної [96], рослинної [98] целюлози або хітозану [97]. Дуже цікавим напрямком є утворення вуглецю в порах неорганічних мембран. Як правило, керамічні мембрани модифікують оксидами

або фосфатами багатовалентних металів. Їхні наночастинки можна інтегрувати до пор кераміки [99–102] аналогічно полімерним мембранам [6–8, 11, 103105]. Оскільки вуглець є і гідрофільним і гідрофобним, передбачається, що мембрани, модифіковані вуглецевими наноматеріалами, затримують органічні речовини, наприклад, завдяки адсорбції.

Перш за все цей підхід було розроблено для матриці з колоїдного кремнезему [106, 107]. Вуглецевий компонент всередині діоксиду кремнію отримували із суміші карбоксиметилцелюлози та поліізоціанату за присутності $NiCl_2$. Взаємодія -NCO-груп поліізоціанату з ОН-групами целюлози призводить до утворення сополімеру всередині пор кремнезему. Модифікований діоксид кремнію випалювали, а продукти піролізу відновлюють нікель. Металеві частинки забезпечували утворення наноструктурованого вуглецю з сополімеру. Продуктом його карбонізації є вуглецеві нановолокна та дендрити, які утворюють структуру губки (рис. 11а).

Надалі цей підхід було адаптовано до керамічних мембран, які отримували з глинистих мінералів [108, 109]. Як природне джерело вуглецю використовували карбоксиметилцелюлозу [108] або молоко [109]. Мембрани містили композит кремнезему з пірокарбоном [108] або лише пірокарбон [109]. Частинки вуглецю видно на поверхні кераміки (рис. 10 а та 10 с). Вуглецеву фазу неможливо розпізнати за рентгенограмами, оскільки її рефлекси маскуються керамікою, графітова фаза підтверджується опосередковано, оскільки інтенсивність рефлексів при $2\theta = 26{,}6^{o}$ і $44{,}0^{o}$ збільшується.

Мембрани тестували у процесах видалення з води іонів та барвників [108–111]. Синергетичне поєднання ефекту виключення розміру та заряду через неорганічні та вуглецеві компоненти забезпечує затримання як органічних, так і неорганічних речовин. Вилучення, як правило, зменшується з часом, вочевидь, за рахунок усадження дифузійної частини подвійного електричного шару, спричиненої адсорбцією органічних та неорганічних речовин.

Іншим підходом отримання графенвмісних неорганічних мембран є фільтрування змішаної дисперсії, що містить ОГ та глинистий мінерал (наприклад, атапульгіт (АТФ) [112]). Наностржні АТФ було вбудовано між ламінарними шарами ОГ, впливаючи на міжшарову відстань та підвищуючи кількість каналів для посиленого переносу води. Як було встановлено, Si-OH-групи атапульгіту взаємодіють із кисневмісними групами ОГ, у результаті чого утворюються композити ОГ/АТР. Поверхнева щільність заряду композиту є більш негативною порівняно з ОГ. Контактний кут змочування залежав від складу шару: для ОГ – 67^{o} та 37^{o} для композиту, коли співвідношення ОГ і АТР становило 1:3. Порівняно з мембраною, модифікованою лише ОГ, композит забезпечує збільшення потоку води в кілька разів. При досягненні оптимального складу фільтруючого шару виявлено дуже високе затримання (99%) іонів Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} та Cd^{2+}. Фільтрацію розчину, що містить Cu^{2+}, проводили протягом 6 год. Із часом вилучення зменшувалося, що свідчить про домінуючий ефект розміру. В дрібних порах дифузійні частини подвійних електричних шарів в основному перекриваються, що сприяє затриманню іонних речовин.

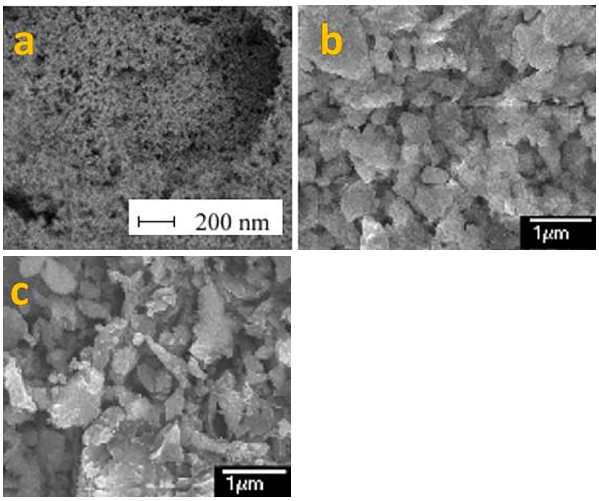


Рис. 10 ТЕМ (a)- та СЕМ(b, c)-зображення композитів, отриманих карбонізацією: сополімеру ацетату целюлози з поліізоцинатом у матриці SiO_2 (a, адаптована за [107]), поліізоцинату та молока (b, c, адаптовано з [108]) у кераміці.

ВИСНОВКИ. У огляді розглянуто композитні мембрани, що містять сучасні одно-, дво- та тривимірні вуглецеві наноматеріали, такі як нанотрубки, окислені та відновлені графени, фулерени та їхні похідні, графітові наночастинки. Модифікатори вводили в пори керамічних або полімерних матриць (баромембранних або для протонпровідних мембран) або формували безпосередньо в керамічній матриці карбонізацією природних та синтетичних полімерів (ультрафільтраційні мембрани). Інші підходи – це фільтрація суспензії через макропористу основу: на її зовнішню поверхню наносять тонкий шар (зазвичай для цього використовують графени). Врешті-решт, додавання вуглецевих частинок вводять у розчин полімеру перед відливанням мембранної плівки. Цим способом отримують матеріали для первапорації, газорозділення, баромембранних процесів та для низькотемпературних паливних елементів.

Проникність непористих полімерів залежить від щільності упакування, рухливості полімерного ланцюга та вільного об'єму. Механічно міцні властивості сфер фулеренів забезпечують високий вільний об'єм полімеру, а ущільнення його ланцюгів покращує проникність. Ідеально гладенька поверхня нанотрубок забезпечує швидкий транспорт розчинника. Окислений графен відповідає за швидкий транспорт іонів через протонопровідні мембрани або затримання іонів під час баромембранного розділення. В останньому випадку цей модифікатор підвищує роздільчу здатність мембран та їхню стійкість до отруєння завдяки додатковій гідрофілізації.

Залучення похідних вуглецевих наноматеріалів, які містять різні функціональні групи, до мембранних процесів є перспективними напрямом досліджень. Іншим напрямком може бути пошук оптимального поєднання полімерного носія та вуглецевого модифікатора. В цьому випадку особливо важлива пориста структура вихідної матриці. Більш того, наявність однакових функціональних груп у полімері та у модифікатора можуть спричиняти синергетичний ефект. Вуглецевий наноматеріал може бути також складовою частиною двокомпонентного модифікатора, наприклад, разом із неорганічним іонообмінником. Таке поєднання розширює функціональні властивості отриманих композиційних мембран. Щодо керамічних мембран, то карбонізація різних типів полімерів всередині їхніх пор може призводити до утворення різних вуглецевих структур, які впливають на роздільчі властивості таких композитних сепараторів.

Ця публікація підтримана джерелом фінансування Національної академії наук України № 0118U003903.

MEMBRANES FUNCTIONALIZED WITH 1d, 2d and 3d CARBON MATERIALS.

L.M. Rozhdestvenska*, K.O. Kudelko, Ye.O. Kolomiets, Yu.S. Dzyazko, V.M. Ogenko

[1]V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Akad. Palladin Ave. 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Modification of polymer and ceramic membranes by modern one-, two- and three- dimensional carbon nanomaterials (carbon nanotubes, fullerenes and their derivatives, oxidized and reduced graphene) is considered. It is shown that carbon materials can be incorporated into membrane matrices both as independent components and as a part of multicomponent modifier. The main methods of modification are the addition of modifiers to the polymer solution with subsequent making of polymer membranes, incorporation of nanoparticles of carbon nanomaterials into the pristine membranes, deposition on the outer membrane surface, formation of nanoparticles directly in the pores of the ceramic matrix. Composite membranes containing carbon nanoparticles are used for pervaporation, gas separation, baromembrane processes and low-temperature fuel cells. The addition of carbon nanomaterials to polymers provides better mechanical strength of the membranes. Hydrophilic carbon modifiers increase the resistance of membranes to fouling by organic substances and biofouling, improves their separation ability. Ion-exchange membranes modified with fullerenol and oxidized graphene maintain high proton conductivity at elevated temperatures and low humidity. Carbon additives increase membrane productivity in baromembrane processes. This effect is especially evident for materials modified with nanotubes: their smooth surface ensures fast liquid transport. These carbon nanomaterials are characterized by antibacterial activity. Composites consisting of nanotubes and an ion-exchange biopolymer, and composites with oxidized graphene and inorganic ion exchanger, give to membranes selectivity to inorganic ions. Ceramic membranes modified with carbon nanoparticles that were formed in the pores of matrices by carbonization of synthetic polymers and polysaccharides have the same properties.

Besides, these composites reject organic dyes too. The separating ability of composite membranes ocuures due to both dimensional and charge effects. Carbon or composite nanoparticles block the pores of the membranes. The pores formed by the modifier prevent penetration of large particles of organic substances, for example, protein macromolecules. The charge effect is realized due to the functional groups of the modifier. For membranes modified with fullerenols, the retaining of low molecular weight organic substances occurs due to adsorption. Fullerene-modified gas separation and pervaporation membranes show increased permeability and selectivity.

Keywords: membranes, nanomaterials, carbon nanotubes, fullene, graphene.

ЛІТЕРАТУРА

1. https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html
2. Strathmann H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J,* 2001. № **47. (**4). P.1077–1087.
3. Souza V, Quadri M. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. *Braz J Chem Eng*, 2013. № **30** (4). P. 683–700.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membr. Technol*, 2017. № **11**. P. 5–11.
5. Sun W., Shi https://pubs.rsc.org/ko/content/articlehtml/2018/ra/c7ra12835e#fn1J., Chen C. et al. A review on organic – inorganic hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis. *RSC Adv,* 2018. № **8**. P. 10040–10056.
6. Myronchuk V., Dzyazko Y., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery//*Acta Periodica Technologica,* 2016. № **47**. P. 153–165.
7. Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys*., 2017. № **195**. P. 675–686.
8. Dzyazko Y., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Let.,* 2015. № **10**. P. 64–75.
9. Abdulkarem E., Naddeo Y., Banat F. et al. Development of Polyethersulfone/α-Zirconium phosphate (PES/α-ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes // *Chem. eng. Res. Design*, 2020. № **161**. P. 206–217.
10. Huang J., Arthanareeswaran G., Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance// *Desalination*, 2012. № **285**. P. 100–107.
11. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V. et al Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery// *Ukrainian Food Journal*, 2016. № **5** (4). P. 739–747.
12. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO_2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO_2 nanoparticles. *Desalination,* 2014. № **332** (1). P. 60–66.
13. Yogarathinam L., Gangasalam A., Ismail A. et al. Concentration of whey protein from cheese whey effluent using ultrafiltration by combination of hydrophilic metal oxides and hydrophobic polymer. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 2018. № **93** (9). P. 2576–2591.
14. Torbati S., Shahmirzadi M., Tavangar T. Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO_2 nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment. *Polym Adv Technol*., 2018. № **10**. P. 2619–2631.
15. Behboud A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Preparation and characterization of TiO_2 embedded PVC ultrafiltration membranes // *Chem Eng Res Design,* 2016. № **114**. P. 96–107.
16. Díez B., Roldán N., Martín A. et al. Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyether-

sulfone ultrafiltration membranes. *J Membr Sci*, 2017. № **526**. P. 252–263.
17. Chen J., Ruan H., Wu L. et al. Preparation and characterization of PES-SiO_2 organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pre-treatment. *Chem Eng J.,* 2011. № **168** (3). P. 1272–1278.
18. Li X., Janke A., Formanek P. et al. High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles. *Mater Today Proc*., 2020. 22100784 pp.
19. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Membrane bioreactors troubleshooting through the preparation of a high antifouling PVDF ultrafiltration mixed-matrix membrane blended with O-carboxymethyl chitosan-Fe_3O_4 nanoparticles. *Environ Technol*., 2018. № **40** (26). P. 3523–3533.
20. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe_3O_4 for application in MBR treating wastewaterь. *J Appl. Res. Water Wastewater,* 2014. № **1**. P. 13–17.
21. Павлиго Т. М. Системи класифікації наноматеріалів. Наукові нотатки, 2013. № **41** (1). С.191–198.
22. Sterescu D., Stamatialis D., Mendes E. et al. Fullerene-Modified Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) gas separation membranes: why binding is better than dispersing. *Macromolecules*, 2006. № **39**. P. 9234–9242.
23. Harun-Or M., Ralph S. Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications. *Nanomaterials*, 2017. № **7**. P. 99.
24. Safarpour M., Khataee A., Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced Graphene Oxide/ Titanium dioxide (TiO2) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties. *Ind Eng Chem Res.,* 2014. № **53** (34). P. 13370–13382.
25. Kang S., Herzberg M., Rodrigues D. et al. Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter! //*Langmuir*, 2008. № **24** P. 6409–6413.
26. Maleki Dizaj S., Mennati, A., Jafari S., Khezri K., Adibkia K. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. *Advanced pharmaceutical bulletin*, 2015. № **5** (1). P. 19–23.
27. Rubel R., Ali M. , Jafor M. et al Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A reviewт. *AIMS Materials Science*, 2019. № **6** (5). P. 756–780.
28. Miao M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*, 2011. № **49** (12). P. 3755–3761.
29. Yu W., Liu Y., Shen L. et al Magnetic field assisted preparation of PES-Ni@ MWCNTs membrane with enhanced permeability and antifouling performance. *Chemosphere,* 2020. № **243**. 125446 pp.
30. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *J Colloid Interface Sci.,* 1986. № **111**. P. 378–390.
31. Khoerunnisa E., Rahmaha W., Ooic B.S. et al Chitosan/PEG/MWCNT/Iodine composite membrane with enhanced antibacterial properties for dye wastewater treatment. *J Environ Chem Eng*., 2020. № **8**. 103686 pp.

32. Gumbi N.N., Li J., Mamba B.B. et al Relating the performance of sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes to structural properties of macrovoid-free polyethersulfone/ sulfonated polysulfone/O-MWCNT supports. *Desalination*, 2020. № **474**. P. 114–176.
33. Guo J., Zhu X., Dan Dong D. et al.The Hybrid process of preozonation and CNTs modification on hollow fiber membrane for fouling control. *J Water Proc Eng*., 2019. **31**. P. 100–832.
34. Khalid A., Abdel-Karim A., Atieh M.A. et al PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Separ Purif Technol.*, 2017. № **190**. P. 165–176.
35. Rahimpoura A., Jahanshahi M., Khalili S. et al. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 2012. № **286**. P. 99–107.
36. Alawada A.R., Alshahrani A.A., Aouak T.A. et al. Polysulfone membranes with CNTs/ Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem. Eng J*., 2020. № **388**. 124267 pp.
37. Shah P., Murthy C.N. Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal. *J Membr. Sci.*, 2013. № **437**. P. 90–98.
38. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S. et al Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination*, 2011. № **272**. P. 46–50.
39. Song X., Wang L., Tang C.Y. et al. Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*, 2015. № **369**. P. 1–9.
40. Sun H., Li D., Liu B. et al. Enhancing the permeability of TFC membranes based on incorporating polyamide matrix into MWCNTs framework. *Appl Surf Sci.,* 2019. № **496**. 143680 pp.
41. Hammond G, Kuck V. *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters.* Washington: ACS, 1992.
42. Hirsch A.The *Chemistry of the Fullerenes*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.
43. Bottero J., Rose J., Wiesner M. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integr Environ Assess Manage,* 2006. № **2** (4). P. 391–395.
44. Yevlampieva N, Vinogradova L, Ryumtsev E. Effect of fullerene C60 as a branching point on molecular and polarization properties of star-shaped polystyrenes. *Polym Sci***.,** 2006. № **48**. P. 106–113.
45. Shota S., Hidetoshi M., Keiichiro S. et al Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene.. *J Power Source,* 2008. № **176** (1). P. 16–22.
46. Penkova A., Acquah S., Piotrovskiy L. et alFullerene derivatives as nano-additives in polymer composites. *Russ Chem Rev*., 2017. № **86 (6)**. P. 530–566.
47. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic?. *Oncology*, 2008. № **16** (3–4). P. 42–45.
48. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O. et al

Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc Phys*., 2019. № **222**. P. 235–253.
49. Gutru R., Nagaraju N., Santoshkumar D. Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Chem Eng J.,* 2016. № **306** (15). P. 43–52.
50. Saga S., Matsumoto H., Saito K. et al. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene // *J Power Sources,* 2008. № **176** (1). P. 16–22.
51. Wang H., De Sousa R., Gasa J. et al Fabrication of new fullerene composite membranes and their application in proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*., 2007. № **289**. P. 277–283.
52. Tasaki K., De Sousa R., Hengbin W. et al Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions. *J Membrane Sci.* № **281** (1). P. 570–580.
53. Rikame S.S., Mungray A.A., Mungray A.K. Synthesis, characterization and application of phosphorylated fullerene/sulfonated polyvinyl alcohol (pfsp) composite cation exchange membrane for copper removal. *Sep Purif Technol.,* 2017. № **177**. P. 29–39.
54. Gladchenko S., Polotskaya G.A., Gribanov A.V. et al The study of polystyrene-fullerene solid-phase composites. *Tech Phys*., 2002. № **47** (1). P. 102–106.
55. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I. et al Development and investigation of novel polyphenylene isophthalamide pervaporation membranes modified with various fullerene derivatives. *Separ Purif Technol.,* 2019. № **226**. P. 241–251.
56. Polotskaya G., Gladchenko S., Zgonnik V. Gas diffusion and dielectric studies of polystyrene-fullerene compositions. *J. Appl. Polym. Sci*., 2002. № **85** (14). P. 2946–2951.
57. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. et al Structure and pervaporation properties of poly(phenylene-iso-phthalamide) membranes modified by fullerene // *Macromolec Mater Eng C60*, 2009. № **294** (6). P. 432–440.
58. Polotskayaa G., Penkova A., Pientkac Z. et al Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures. *Desal Water Treat*, 2010. № **14**. P. 83–88.
59. Polotskaya G., Biryulin Y., Rozanov V. Asymmetric Membranes Based on Fullerene-Containing Polyphenylene Oxide. *Full, Nano, Carb Nanostruct*., 2005. № **12** (1–2). P. 371–376.
60. Chang S., Waite T., Schafer A. et al Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membrane. *Desalination*, 2002. № **146**. P. 381–386.
61. Hu J., Yuan T., Ong S. et al Identification and quantification of bisphenol A by gas chromatography and mass spectrometry in lab-scale dual membrane system. *J Environ Monit*., 2003. № **5.** P.141–144.
62. Konieczny K., Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination*, 2002. № **147**. P. 109–116.
63. Berezkin V., Viktorovskii I., Vul A. et al Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Semiconductors,*

2003. № **37** (7). P. 802–810.
64. Ong S., Hu J., Biryulin Yu. et al Fullerene-containing polymer membranes for rejection of estrogenic compounds in water. *Full Nano, Carb Nanostruct,* 2006. № **14**. P. 463–466.
65. Jin X., Hu J., Tint M. et al Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. *Desalination,* 2007. № **214**. P. 83–90.
66. Biryulin Y., Kostetskii Y., Kudoyarov M. et al. Fullerene-modified Dacron track membranes and adsorption of nitroxyl. *Tech Phys Lett.,* 2005. № **31**. P. 506–508.
67. Thines R.K., Mubarak N.M., Nizamuddin S. et al Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem. Eng*., 2017. № **72**.P. 116–133.
68. Chen G-E., Zhu W-W., Xu S-J. et al A PVDF/PVB Composite UF membrane improved by f-127-wrapped fullerene for protein waste-water separation. *RSC Ad.,* 2016. № **6**. P. 83510–83519.
69. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004. № **306** (5696). P. 666–669.
70. Chen C.-H., Hu S., Shih J.-F. et al. Effective synthesis of highly oxidized graphene oxide that enables wafer-scale nanopatterning: preformed acidic oxidizing medium approach. *Sci Reports*, 2017. № **7**. 3908 pp.
71. Darkrim F., Levesque D. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. J Phys. Chem. 2000. № **104** (29). P. 6773–6776.
72. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl Nanosci*, 2020 https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01313-1.
73. Cho K., Lee H., Nam Y. et al Ultrafast-selective nanofiltration of an hybrid membrane comprising laminated reduced graphene oxide/graphene oxide nanoribbons. *Appl. Mater. Interfaces*, 2019. № **11** (30). P. 27004–27010.
74. Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M. et al. Membranes modified by nano-composites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. Ukrainian Chemistry Journal, 2020. № **86** (4). P. 91–107.
75. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Chem Phys Technol Surf.,* 2019. № **10** (4). P. 432–445.
76. Glser, R., Weitkamp, J. Surface hydrophobicity or hydrophilicity of porous solids. Handbook of Porous Solids: Wileyvch Verlag GmbH, 2002.
77. Luo X., Wang C., Wang L. et al Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem. Eng. J*., 2013. № **220**. P. 98–106.
78. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*., 2010. № **39** (1). P. 228–240.
79. Volfkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E. et al Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.*, 2014. № **50** (11). P. 1099–1101.

80. Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. (Springer, London, Heidelberg, New York, Dordrecht, 2014).
81. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics. *Russ Chem Rev.,* 2012. № **81** (10). P. 936–959.
82. Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int J Nanotechnol*, 2005. № **2** (3). P. 292–302.
83. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et alSupercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *J Power Sources*, 2015. № **279**. P. 722–730.
84. Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al. Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel // *J Porous Mat*., 2019. № **26** (4). P. 1111–1119.
85. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M. et al Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J Appl Chem USSR,* 1985. № **58** (10). P. 2029–2033.
86. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F. et al Porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of the electrodes in proton-exchange membrane fuel cells // *Russ J Electrochem*., 2008. № **44** (3). P. 278–285.
87. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y. et al Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*, 2019. № **50**. P. 163–171.
88. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Chaban M. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic – hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys*., 2021. № **24**. P. 93–110.
89. Ding J.-H., Zhao H.-R., Ji D. et al Ultrafast molecular sieving through functionalized graphene membranes. *Nanoscale*, 2019. № **11**: P. 3896–3904.
90. Han R., Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by in situ oxidation of MXene. *J Mater. Chem. A*., 2019. № **7**. P. 6475–6481.
91. Tan P., Sun J., Hu Y. et al Adsorption of Cu2+, Cd2+ and Ni2+ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. J Hazard Mater, 2015. № **297**. P. 251–260.
92. Ma F.-f., Zhang D., Huang T. et al Ultrasonication-assisted deposition of graphene oxide on electrospun poly(vinylidene fluoride) membrane and the adsorption behavior. *Chem. Eng. J.,* 2019. № **358**. P.1065–1073.
93. Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A. et al. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination*, 2015. № **356**. P. 208–225.
94. Lohrasebi A., Rikhtehgaran S. Ion separation and water purification by applying external electric field on porous graphene membrane. *Nano Res*., 2018. № **11**. P. 2229–2236.
95. Dou H., Xu M., Jiang B. et al Bioinspired

graphene oxide membranes with dual transport mechanisms for precise molecular separation. *Adv Func Mat*., 2019. № **29**. P. 190–529.
96. Wu Z.Y., Li C., Liang, H.-W. et al Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angewandte Chem Int Edit*, 2013. № **125** (10). P. 2997–3001.
97. Niu J., Domenech-Carb A., Primo A. Uniform nanoporous graphene sponge from natural polysaccharides as a metal-free electrocatalyst for hydrogen generation. *RSC Adv*., 2019. № **9**. P. 99–106.
98. Goodell B., Xie X., Qian Y. et al Carbon Nanotubes Produced from Natural Cellulosic Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol*., 2008. № **8**. P. 2472.
99. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak, N.V. et al. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide // *Russ J Appl Chem.,* 2006.№ **79** (5). P. 769–773.
100. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V. et al Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv*., 2015. № **5**. P. 46348–46358.
101. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y. et al Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today: Proc*., 2019. № **6** (2). P. 250–259.
102. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko,Y. et al Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technologica*, 2018. № **49**. P. 103–115.
103. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L. et al Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Let*., 2017. № **12**. 438 pp.
104. Saki S., Uzal N., Ates N. The size and concentration effects of Al2O3 nanoparticles on PSF membranes with enhanced structural stability and filtration performance. *Desal Water Treat.,* 2017. № **84**. P. 215–224.
105. Pang R., Li X., Li J. et al Preparation and characterization of ZrO2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO2 nanoparticles. *Desalination*, 2014. № **332**. P. 60–66.
106. Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J Mater Sci.,* 2014. № **49**. P. 1144–1149.
107. Goncharuk V.V., Dubrovin I..V, Dubrovina L.V. et al Carbon-silica composites with cellulose acetate, polyisocyanate and copper chloride. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2016. № **17** (2). P. 241–246.
108. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. et al Modification of tubular ceramic membranes with pyrocarbon and silica. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. № **85** (11). P. 52–61.
109. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Dubrovina L.V. et al Modification of tubular ceramic membranes by pyrocarbon from carbonized polymers. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. № **85** (6). P. 97–103.
110. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D. et al Water purification by microfiltration ceramic membranes modified with pyrocarbon and silica. *J Water Chem Technol*., 2019. № **41** (4). P. 246–252.

111. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J Water Chem Technol*., 2016. № **38** (**3**). P. 163–166.
112. Liu W., Wang D., Soomro R. et al Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *J Membr Sci.,* 2019. № **591**. 117323 pp.

REFERENCES

1. https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html
2. Strathmann H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE J*. 2001. **47** (4):1077.
3. Souza V., Quadri M. Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review. *Braz J Chem Eng.* 2013. **30** (4) : 683.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membr Technol.* 2017. **11**: 5.
5. Sun W., Shi https://pubs.rsc.org/ko/content/articlehtml/2018/ra/c7ra12835e#fn1J., Chen C. et al. A review on organic–inorganic hybrid nanocomposite membranes: a versatile tool to overcome the barriers of forward osmosis. *RSC Adv*. 2018. **8**: 10040.
6. Myronchuk V., Dzyazko Y., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica*. 2016. **47**:153.
7. Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc Phys.* 2017. **195**: 675.
8. Dzyazko Y., Rozhdestvenskaya L., Zmievskii Y. et al. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res Let*. 2015. **10**: 64.
9. Abdulkarem E., Naddeo Y., Banat F. et al. Development of Polyethersulfone/α-Zirconium phosphate (PES/α-ZrP) flat-sheet nanocomposite ultrafiltration membranes. *Chem Eng Res Design*. 2020. **161**: 206.
10. Huang J., Arthanareeswaran G., Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance. *Desalination*. 2012. **285**: 100.
11. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V. et al Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5** (4): 739.
12. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO_2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO_2 nanoparticles. *Desalination.* 2014. **332** (1): 60.
13. Yogarathinam L., Gangasalam A., Ismail A. et al. Concentration of whey protein from cheese whey effluent using ultrafiltration by combination of hydrophilic metal oxides and hydrophobic polymer. *J Chem Technol Biotechnol*. 2018. **93 (**9): 2576.
14. Torbati S., Shahmirzadi M., Tavangar T. Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO_2 nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment. *Polym Adv Technol.* 2018. **10**: 2619.

15. Behboud A, Jafarzadeh Y, Yegani R. Preparation and characterization of TiO_2 embedded PVC ultrafiltration membranes. *Chem Eng Res Design.* 2016. **114**: 96.
16. Díez B., Roldán N., Martín A. et al. Fouling and biofouling resistance of metal-doped mesostructured silica/polyethersulfone ultrafiltration membranes. *J Membr Sci*. 2017. **526**: 252.
17. Chen J., Ruan H., Wu L. et al. Preparation and characterization of PES-SiO_2 organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pre-treatment. *Chem Eng J.* 2011. **168** (3): 1272.
18. Li X., Janke A., Formanek P. et al. High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles. *Mater Today Proc*. 2020. 22100784.
19. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Membrane bioreactors troubleshooting through the preparation of a high antifouling PVDF ultrafiltration mixed-matrix membrane blended with O-carboxymethyl chitosan-Fe_3O_4 nanoparticles. *Environ Technol.* 2018. **40** (26): 3523.
20. Rahimi Z., Zinatizadeh A., Zinadini S. Preparation and characterization of a high antibiofouling ultrafiltration PES membrane using OCMCS-Fe_3O_4 for application in MBR treating wastewater. *J Appl. Res. Water Wastewater.* 2014. **1**: 13.
21. Pavlugo T.M. Classification systems of mamomaterials. *Naukovi notatky.* 2013. **41**(1): 191.
22. Sterescu D., Stamatialis D., Mendes E. et al. Fullerene-Modified Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) gas separation membranes: why binding is better than dispersing. *Macromolecules*. 2006. **39**: 9234.
23. Harun-Or M., Ralph S. Carbon nanotube membranes: synthesis, properties, and future filtration applications. *Nanomaterials*. 2017. **7**: 99.
24. Safarpour M., Khataee A., Vatanpour V. Preparation of a novel polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membrane modified with reduced Graphene Oxide/ Titanium dioxide (TiO2) nanocomposite with enhanced hydrophilicity and antifouling properties. *Ind Eng Chem Res.* 2014. **53** (34): 13370.
25. Kang S., Herzberg M., Rodrigues D. et al. Antibacterial effects of carbon nanotubes: Size does matter! *Langmuir.* 2008. **24**: 6409.
26. Maleki Dizaj S., Mennati, A., Jafari S., Khezri K., Adibkia K. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. Advanced pharmaceutical bulletin. 2015. **5** (1): 19.
27. Rubel R., Ali M., Jafor M. et al Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review. *AIMS Materials Science*. 2019. **6** (5): 756.
28. Miao M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns. *Carbon*. 2011. **49** (12): 3755.
29. Yu W., Liu Y., Shen L. et al Magnetic field assisted preparation of PES-Ni@ MWCNTs membrane with enhanced permeability and antifouling performance. *Chemosphere.* 2020. **243**: 125446.
30. Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces. *J Colloid Interface Sci*. 1986. **111**: 378.
31. Khoerunnisa E., Rahmaha W., Ooic B.S.

et al Chitosan/PEG/MWCNT/Iodine composite membrane with enhanced antibacterial properties for dye wastewater treatment. *J Environ Chem Eng.* 2020. **8**: 103686.

32. Gumbi N.N., Li J., Mamba B.B. et al Relating the performance of sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes to structural properties of macrovoid-free polyethersulfone/ sulfonated polysulfone/ O-MWCNT supports. *Desalination*. 2020. **474**: 114176.
33. Guo J., Zhu X., Dan Dong D. et al.The Hybrid process of preozonation and CNTs modification on hollow fiber membrane for fouling control. *J Water Proc Eng*.2019. **31**: 100832.
34. Khalid A., Abdel-Karim A., Atieh M.A. et al PEG-CNTs nanocomposite PSU membranes for wastewater treatment by membrane bioreactor. *Separ Purif Technol*. 2017. **190**: 165.
35. Rahimpoura A., Jahanshahi M., Khalili S. et al. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*. 2012. **286**: 99.
36. Alawada A.R., Alshahrani A.A., Aouak T.A. et al. Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem Eng J*. 2020. **388**: 124267.
37. Shah P., Murthy C.N. Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal. *J Membr Sci*. 2013. **437**: 90.
38. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S. et al Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination.* 2011. **272**: 46.
39. Song X., Wang L., Tang C.Y. et al. Fabrication of carbon nanotubes incorporated double-skinned thin film nanocomposite membranes for enhanced separation performance and antifouling capability in forward osmosis process. *Desalination*. 2015. **369**: 1.
40. Sun H., Li D., Liu B. et al. Enhancing the permeability of TFC membranes based on incorporating polyamide matrix into MWCNTs framework. *Appl Surf Sci*. 2019. **496**: 143680.
41. Hammond G, Kuck V. Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters. (Washington: ACS, 1992.) ISBN 0-8412-2182-0.
42. Hirsch A.The Chemistry of the Fullerenes. [Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.] ISBN: 978-3-527-30820-0.
43. Bottero J., Rose J., Wiesner M. Nanotechnologies: tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. *Integr Environ Assess Manage*. 2006. **2** (4): 391.
44. Yevlampieva N, Vinogradova L, Ryumtsev E. Effect of fullerene C60 as a branching point on molecular and polarization properties of star-shaped polystyrenes. *Polym Sci*. 2006. **48**: 106.
45. Shota S., Hidetoshi M., Keiichiro S. et al Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. *J Power Sources*. 2008. **176** (1): 16.
46. Penkova A., Acquah S., Piotrovskiy L. et alFullerene derivatives as nano-additives in polymer composites. *Russ Chem Rev*. 2017. **86** (6): 530.
47. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? *Oncology*. 2008. **16** (3–4): 42.

48. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O. et al Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc Phys*. 2019. **222**: 235.
49. Gutru R., Nagaraju N., Santoshkumar D. Functionalized fullerene embedded in Nafion matrix: A modified composite membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Chem Eng J*. 2016. **306** (15): 43.
50. Saga S., Matsumoto H., Saito K. et al. Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene. *J Power Sources.* 2008. **176** (1):16.
51. Wang H., De Sousa R., Gasa J. et al Fabrication of new fullerene composite membranes and their application in proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci.* 2007. **289**: 277.
52. Tasaki K., De Sousa R., Hengbin W. et al Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions. *J Membrane Sci*. **281** (1): 570.
53. Rikame S.S., Mungray A.A., Mungray A.K. Synthesis, characterization and application of phosphorylated fullerene/sulfonated polyvinyl alcohol (pfsp) composite cation exchange membrane for copper removal. *Sep Purif Technol*. 2017. **177**: 29.
54. Gladchenko S., Polotskaya G.A., Gribanov A.V. et al The study of polystyrene-fullerene solid-phase composites. *Tech Phys*. 2002. **47** (1): 102.
55. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I. et al Development and investigation of novel polyphenylene isophthalamide pervaporation membranes modified with various fullerene derivatives. *Separ Purif Technol*. 2019. **226:** 241.
56. Polotskaya G., Gladchenko S., Zgonnik V. Gas diffusion and dielectric studies of polystyrene-fullerene compositions. *J Appl Polym Sci*. 2002. **85** (14) : 2946.
57. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M. et al Structure and pervaporation properties of poly(phenylene-iso-phthalamide) membranes modified by fullerene. *Macromolec Mater Eng C60*. 2009. **294** (6): 432.
58. Polotskayaa G., Penkova A., Pientkac Z. et al Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures. *Desal Water Treat.* 2010. **14**: 83.
59. Polotskaya G., Biryulin Y., Rozanov V. Asymmetric Membranes Based on Fullerene-Containing Polyphenylene Oxide. *Full, Nano, Carb Nanostruct*. 2005. **12** (1–2): 371.
60. Chang S., Waite T., Schafer A. et al Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membrane. Desalination. 2002. **146**: 381.
61. Hu J., Yuan T., Ong S. et al Identification and quantification of bisphenol A by gas chromatography and mass spectrometry in lab-scale dual membrane system. *J Environ Monit*. 2003. **5**: 141.
62. Konieczny K., Klomfas G. Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination.* 2002. **147**: 109.
63. Berezkin V., Viktorovskii I., Vul A. et al Fullerene microcrystals as adsorbents of organic compounds. *Semiconductors*. 2003. **37** (7): 802.
64. Ong S., Hu J., Biryulin Yu. et al Fullerene-containing polymer membranes for rejection of estrogenic compounds in water. *Full Nano, Carb Nanostruct*. 2006. **14**: 463.

65. Jin X., Hu J., Tint M. et al Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. *Desalination.* 2007. **214**: 83.
66. Biryulin Y., Kostetskii Y., Kudoyarov M. et al. Fullerene-modified Dacron track membranes and adsorption of nitroxyl. *Tech Phys Lett.* 2005. **31**: 506.
67. Thines R.K., Mubarak N.M., Nizamuddin S. et al Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem. Eng*. 2017.**72**: 116.
68. Chen G-E., Zhu W-W., Xu S-J. et al A PVDF/PVB Composite UF membrane improved by f-127-wrapped fullerene for protein waste-water separation. *RSC Adv.* 2016. **6**: 83510.
69. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. **306** (5696): 666.
70. Chen C.-H., Hu S., Shih J.-F. et al Effective synthesis of highly oxidized graphene oxide that enables wafer-scale nanopatterning: preformed acidic oxidizing medium approach. *Sci Reports*. 2017. **7:** 3908.
71. Darkrim F., Levesque D. High adsorptive property of opened carbon nanotubes at 77 K. *J Phys Chem.* 2000. **104** (29): 6773.
72. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl Nanosci*. 2020 https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-020-01313-1.
73. Cho K., Lee H., Nam Y. et al Ultrafast-selective nanofiltration of an hybrid membrane comprising laminated reduced graphene oxide/graphene oxide nanoribbons. Appl. Mater. Interfaces. 2019. **11** (30): 27004.
74. Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M. et al. Membranes modified by nano-composites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86** (4): 91.
75. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Chem Phys Technol Surf.* 2019. **10** (4): 432.
76. Glser, R., Weitkamp, J. Surface hydrophobicity or hydrophilicity of porous solids. Handbook of Porous Solids (Wiley-vch Verlag GmbH, 2002). ISBN: 9783527618286.
77. Luo X., Wang C., Wang L. et al. Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chem Eng J.* 2013. **220**: 98.
78. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*. 2010. **39** (1): 228.
79. Volfkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E. et al Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.* 2014. **50** (11): 1099.
80. Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of different materials and powders used in different fields of science and technology. (Springer, London, Heidelberg, New York, Dordrecht, 2014). ISBN: 978-1-4471-6377-0.
81. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their elec-

trochemical characteristics. *Russ Chem Rev.* 2012. **81** (10): 936.
82. Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials. *Int J Nanotechnol*. 2005. **2** (3): 292.
83. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V. et al Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *J Power Sources*. 2015. **279**: 722.
84. Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al .Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel. *J Porous Mat*. 2019. **26** (4): 1111.
85. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Y.M. et al. Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method. *J Appl Chem USSR.* 1985. **58** (10): 2029.
86. Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Nikolskaya N.F. et al. Porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of the electrodes in proton-exchange membrane fuel cells. *Russ J Electrochem*. 2008. **44** (3): 278.
87. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y. et al. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica.* 2019. **50**: 163.
88. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Chaban M. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys.* 2021. **246**: 93.
89. Ding J.-H., Zhao H.-R., Ji D. et al. Ultrafast molecular sieving through functionalized graphene membranes. *Nanoscale*. 2019. **11**: 3896.
90. Han R., Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by in situ oxidation of MXene. *J Mater Chem A.* 2019. **7**: 6475.
91. Tan P., Sun J., Hu Y. et al. Adsorption of Cu2+, Cd2+ and Ni2+ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J Hazard Mater*. 2015. **297**: 251.
92. Ma F.-f., Zhang D., Huang T. et al. Ultrasonication-assisted deposition of graphene oxide on electrospun poly(vinylidene fluoride) membrane and the adsorption behavior. *Chem Eng J.* 2019. **358**: 1065.
93. Mahmoud K.A., Mansoor B., Mansour A. et al. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination.* 2015. **356**: 208.
94. Lohrasebi A., Rikhtehgaran S. Ion separation and water purification by applying external electric field on porous graphene membrane. Nano Res. 2018. **11**: 2229.
95. Dou H., Xu M., Jiang B. et al. Bioinspired graphene oxide membranes with dual transport mechanisms for precise molecular separation. *Adv Func Mat*. 2019. **29**: 1905229.
96. Wu Z.Y., Li C., Liang, H.-W. et al. Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose. *Angewandte Chem Int Edit.* 2013. **125** (10): 2997.
97. Niu J., Domenech-Carb A., Primo A. Uniform nanoporous graphene sponge from natural polysaccharides as a metal-free electrocatalyst for hydrogen generation. *RSC Adv*. 2019. **9**: 99.

98. Goodell B., Xie X., Qian Y. et al Carbon Nanotubes Produced from Natural Cellulosic Materials. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2008. **8:** 2472.
99. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak N.V. et al Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ J Appl Chem*. 2006. **79** (5): 769.
100. Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M, Pérez-Herranz V. et al. Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv*. 2015. **5**: 46348.
101. Dzyazko Y., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Y. et al. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today*: *Proc*. 2019. **6** (2): 250.
102. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko,Y. et al Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technologica*. 2018. **49**: 103.
103. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L. et al. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res Let*. 2017. **12**: 438.
104. Saki S., Uzal N., Ates N. The size and concentration effects of Al2O3 nanoparticles on PSF membranes with enhanced structural stability and filtration performance. *Desal Water Treat*. 2017. **84**: 215.
105. Pang R., Li X., Li J. et al. Preparation and characterization of ZrO2/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO2 nanoparticles. *Desalination*. 2014. **332**. 60.
106. Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J Mater Sci*. 2014. **49**: 1144.
107. Goncharuk V.V., Dubrovin I..V, Dubrovina L.V. et al. Carbon-silica composites with cellulose acetate, polyisocyanate and copper chloride. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2016. **17** (2): 241.
108. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V. et al. Modification of tubular ceramic membranes with pyrocarbon and silica. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (11): 52.
109. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Dubrovina L.V. et al. Modification of tubular ceramic membranes by pyrocarbon from carbonized polymers. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. 85 (6): 97.
110. Goncharuk V.V., Ogenko V.M., Kucheruk D.D. et al. Water purification by microfiltration ceramic membranes modified with pyrocarbon and silica. *J Water Chem Technol*. 2019. **41** (4): 246.
111. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D. et al (Water purification of dyes by ceramic membrane modified by pyrocarbon from carbonized polymers. *J Water Chem Technol*. 2016. **38** (3): 163.
112. Liu W., Wang D., Soomro R. et al. Ceramic supported attapulgite-graphene oxide composite membrane for efficient removal of heavy metal contamination. *J Membr Sci*. 2019. **591**: 117323.

Стаття надійшла 14.05.2021.

UDC 544.6 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.111-116

HOW TO ISOLATE RADIONUCLIDES? ON THE ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FROM RADIONUCLIDE CONTAMINATION — DEVELOPMENT BY CHEMISTS OF THE ACADEMY.

***A. Omelchuk*[1]**

[1] V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Akad. Palladin ave, 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Abstract. Scientists of the V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine developed a method of electrochemical removal of radionuclide contamination from the surfaces of the technological equipment of nuclear power plants. The method was successfully tested at the Chornobyl nuclear power plant and on the Research Nuclear Reactor of the Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine. Based on the results of the tests, a device for the electrochemical decontamination of metal surfaces of equipment in non-stationary conditions was created and design and technological documentation for its serial production was developed.

Key words: radionuclide contamination, nuclear power, electrochemical removal, surface, technological equipment.

Ukraine has its own nuclear power, which it will develop in the future. Therefore, the urgent tasks are to ensure a high level of safety of service personnel, to reduce environmental pressure on the environment. According to regulations, the equipment of nuclear power plants and experimental reactors (heat exchange equipment, pipelines and connections, devices for loading fuel elements, etc.) should be periodically inspected for damage and preventive repairs. During operation, this equipment is contaminated with radionuclides, becoming a source of increased operating and the environment, so it requires decontamination. Given the events at the Chornobyl Nuclear Power Plant (ChNPP) in 1986, the problem of decontamination of technological equipment in Ukraine is even more acute than in any other country in the world. The need to decontaminate particularly valuable equipment and machinery requires the creation of effective technologies and equipment that would meet international standards.

Radionuclides accumulate mainly in the defects (microcracks and microcavities) of the surface layer of equipment formed by oxide

compounds. They (radionuclides) can be removed by mechanical, chemical and electrochemical methods. The thickness of this layer is estimated at about 50 μm.

Analysis of the current state of the problem showed that among the currently known methods of removing radionuclide contamination (these include chemical, mechanical, abrasive and electrochemical), only the electrochemical method provides high dissolution of the surface layer and high-quality decontamination at low specific consumption of reagents and electricity retaining the inital shape, size, quality of processing and mechanical properties of equipment surfaces.

The essence of electrochemical decontamination is to destroy the surface layer of contaminated equipment under the action of electric current (direct current, alternating current and alternating polarity) and to convert the elements that form it into compounds that accumulate in the solutions by which this operation is performed.

It should be noted that the known methods of electrochemical removal of radionuclides in stationary conditions are practically not suitable for the decontamination of equipment of large overall dimensions. Such equipment requires the creation of baths of appropriate size, which causes high specific consumption of reagents and electricity, does not provide the removal of radionuclides from internal surfaces (eg, pipe surfaces).

The specialists of the VI Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine have developed a device that avoids these shortcomings.

The essence of the development is that the surface to be decontaminated is connected to the positive pole of a direct current (DC) source (or made one of the electrodes if alternating current AC is used). The cathode, which contacts the anode through a layer of porous dielectric material saturated with solution with which radionuclides are removed, is moved with it by translational movements (Fig. 1).

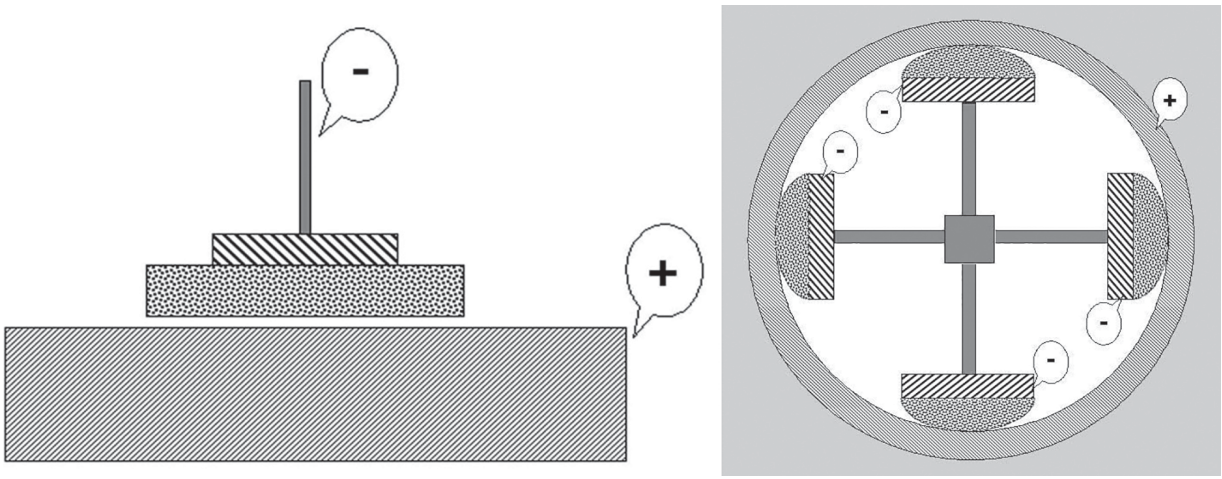


Fig. 1. The principle of extraction of radionuclides in the remote electrode mode from open (in the scheme on the left) and internal (on the right) surfaces.

The remote electrode (cathode) developed by scientists is equipped with a telescopic rod on which devices providing electric current supply, continuous supply of solution to a porous dielectric, movement of the anode surface with the any inclination, fast replacement of the porous material when it is saturated with radionuclides are mounted, it prevents the service personnel from contact with the source of radioactive contamination (Photo 1).

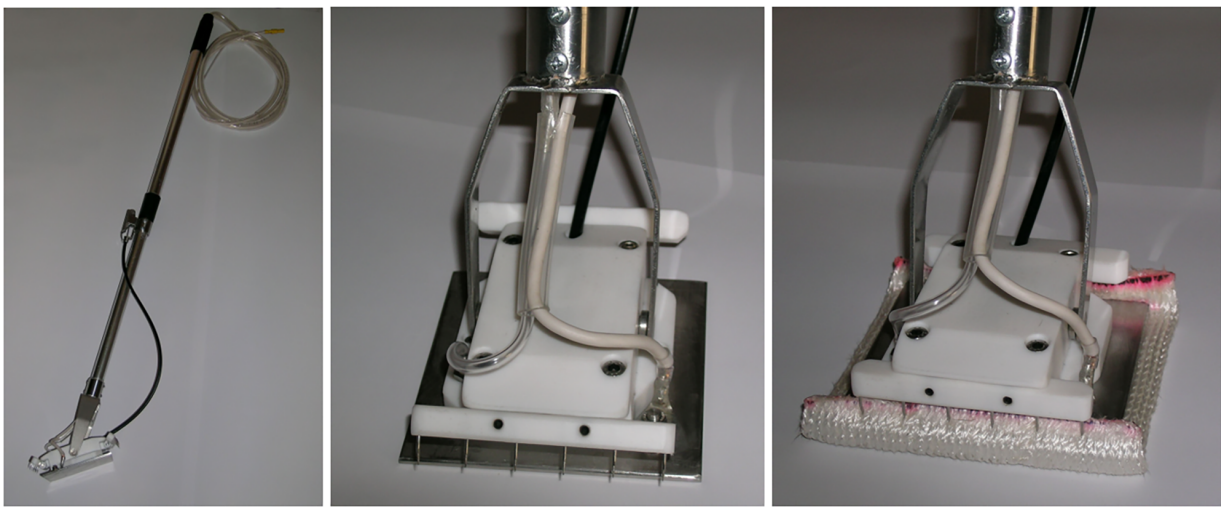


Photo 1. General view of the remote electrode (left) and the working area without porous material.

Radionuclides that go into solution during electrolysis accumulate in the porous material. As the porous material, silica or basalt multilayer fabrics are recommended. They have a high ability to retain working solutions and sorb radionuclides that pass into solution during electrochemical treatment. The specific consumption of the solution when using these materials is estimated at approximately 3–4 ml / dm^2 of surface. In contrast to the stationary mode, the developed method allows to decontaminate the equipment without disassembly at the place of operation and without size restrictions.

In contrast to electrochemical decontamination in stationary baths, which is accompanied by the accumulation of significant volumes of spent solutions contaminated with radionuclides, which, in turn, requires additional operations of decontamination, the use of a remote electrode allows to localize radionuclide contamination in small volumes of porous dielectric materials suitable for long-term storage or regeneration.

The equipment was created by scientists of the V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine and has been tested together with colleagues from the Research Nuclear Reactor of the Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine (Photo 2, 4).



Photo 2. During electrochemical decontamination experiments and discussion of the results obtained at the Chornobyl NPP (left) and on the Research Reactor of the Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine (right).



Photo 3. Fragments of equipment after electrochemical decontamination.

The obtained results showed that electrochemical decontamination allows to reduce the level of surface contamination of various fragments of technological equipment to the standarts that allow safe operation by service personnel.



Photo 4. From left to right: Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine Anatoliy Omelchuk, Candidate of Chemical Sciences Inna Yudenkova, Candidate of Technical Sciences Mykola Maslo, Candidate of Technical Sciences Valery Shevel.

Authors of development:

Anatoliy Omelchuk – Head of the Department of Electrochemistry and Technology of Inorganic Materials VI Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine

Inna Yudenkova – Senior Researcher of this department, Candidate of Chemical Sciences (Ph.D), V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine

Mykola Maslo – Associate Professor of Theoretical Mechanics of the National University of Food Technologies, Candidate of Technical Sciences (Ph.D).

Valery Shevel – Deputy Chief Engineer of the Research Nuclear Reactor of the Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine, Candidate of Technical Sciences (Ph.D) (Photo 4).

The work was commissioned by the National Academy of Sciences of Ukraine.

ЯК ІЗОЛЮВАТИ РАДІОНУКЛІДИ? ПРО ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ВІД РАДІОНУКЛІДНОГО ЗАБРУДНЕННЯ – РОЗРОБКУ ХІМІКІВ АКАДЕМІЇ.

***А. Омельчук*[1]**

[1] *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна*
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

Науковці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України розробили метод електрохімічного вилучення радіонуклідного забруднення з поверхонь технологічного обладнання атомних електростанцій. Суть електрохімічної дезактивації полягає у руйнуванні поверхневого шару забрудненого обладнання під дією електричного струму (постійного, змінного струму та змінної полярності) та переведенні елементів, які

його утворюють, у сполуки, що накопичуються в розчинах, за допомогою яких виконують цю операцію. Метод пройшов успішну апробацію на Чорнобильській атомній електростанції та Дослідницькому ядерному реакторі Інституту ядерних досліджень НАН України. За підсумками випробувань створено пристрій для електрохімічної дезактивації металевих поверхонь обладнання у нестаціонарних умовах і розроблено конструкторсько-технологічну документацію для його серійного виготовлення.

Ключові слова: забруднення радіонуклідами, ядерна енергетика, електрохімічне видалення, поверхня, технологічне обладнання.

PUBLICATIONS AND PATENTS OF AUTHORS

1. Omel'chuk A.O., Yudenkova I.M., Shevel' V.M. Elektrohimichna dezaktivaciya radioaktivno zabrudnenogo tekhnologichnogo obladnannya. *Nauka ta innovacii.* 2012. **8**(1): 77–86. (in Ukrainian).
2. Omel'chuk A.O., Yudenkova I.M., Shevel' V.M., Maslo M.A. Elektrohimichna dezaktivaciya poverhon'. *Himiya, fizyka ta tekhnologiya poverhni*. 2015. **6**(1):122–134. (in Ukrainian).
3. Omel'chuk A. A., Yang Li Qiang, Yudenkova I. N., Maslo N. A., Huang Jian Wen. Electrochemical decontamination. *Proceedings of the 3rd International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation: IMETI 2010 (June 29th – July 2nd, 2010 – Orlando, Florida, USA)*. 2010. **1**: 281–286. (in English).
4. Zarubic'kii O.G., Omel'chuk A.O., Budnik V.G., Yudenkova I.M., Kozin V.H. Elektrod dlya elektrohimichnoi dezaktivacii ta obrobki metalichnih poverhon'. Patent: Ukr. 60694 A. C25F 7/00, C25F 3/00. 15.10.2003.

Стаття надійшла 20.05.2021.

УДК 546.26+546.73+546.56-121 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.117-127

БІМЕТАЛ-КАРБОНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ CuCo@C НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ

В. А. Литвин, Р. Л. Галаган, Д. А. Щепак

[1] Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, бульв. Тараса Шевченка, 81, Черкаси 18000, Україна
**e-mail: litvin_valentina@ukr.net*

Розроблено нову оригінальну методику синтезу біметал-карбонових нанокомпозитів міді та кобальту (CuCo@C) різного складу з використанням синтетичної гумінової кислоти як джерела Карбону. Методика включає синтез гуматів Купруму та Кобальту, одержання їхньої суміші та її піроліз у водневій атмосфері. Для характеризації кінцевого продукту використовували методи дифракції, циклічної вольтамперометрії, скануючої електронної мікроскопії. Встановлено, що у нанокомпозиті, що містить 20% міді та 80% кобальту, формуються наночастинки сплаву цих металів (фаза альфа-кобальту). Циклічні вольтамперні залежності для біметалічних нанокомпозитів свідчать про наявність в їхньому складі «глухих пор». Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що у випадку надлишкової кількості Купруму у нанокомпозиті формуються кулясті утворення розміром близько 1000 нм, що мають ознаки огранення. В рамках концепції «bottom-up» запропоновано тристадійну модель їхнього утворення.

Ключові слова: біметалкарбонові нанокомпозити, гумінові кислоти, наночастинки міді, наночастинки кобальту.

ВСТУП. Проблематику пов'язано із синтезом нанокомпозитів на основі Карбону, яка на сьогодні становить значний інтерес для хімії та матеріалознавства. Композити, які містять наночастинки перехідних металів, зокрема кобальту та купруму, включено до аморфної чи наноструктурованої карбонової матриці. Вони знаходять застосування як високоефективні каталізатори в процесах органічного синтезу, як електродні матеріали для паливних елементів та суперконденсаторів, модифікуючі добавки для покращення будівельних матеріалів, матеріали для медицини, для протирадарного захисту у військовій справі тощо [1–3].

Найбільш поширеним методом синтезу таких нанокомпозитів є піроліз різноманітних металовмісних прекурсорів [4,5]. У ролі останніх використовують солі карбонових кислот, металопорфірини, суміші солей металів із полімерами, зокрема полівініловим спиртом, поліакрилатами, поліакрилонітрилом або полівінілпіролідоном [6–8].

Особливий інтерес становлять процеси піролізу, які проходять у відновлюваній атмосфері, зокрема в атмосфері молекулярного водню. Водневу атмосферу обирають у випадку піролізу твердих вихідних речовин, що являють собою полімери, які містять Нітроген або Оксиген. Нагрівання у водневій атмосфері дозволяє більш повно видалити сторонні елементи з карбонового залишку після піролізу. Крім цього, відновлювана атмосфера забезпечує повне відновлення катіонів металів.

Значний інтерес викликає можливість створення істинно аморфної карбонової матриці, у яку включено наночастинки металів. Однак при використанні перелічених матеріалів у процесі піролізу формуються різноманітні нанокристалічні карбонові утворення, наприклад, фрагменти гексагональної сітки графітових площин. У низці випадків спостерігаємо ріст карбонових нанотрубок. Для одержання істинно аморфної карбонової матриці застосування перелічених прекурсорів є проблематичним, оскільки у кожному з них із самого початку вже присутні впорядковані структури з атомів Карбону.

У літературі відсутні дані про застосування в ролі попередників метал-карбонових нанокомпозитів солей синтетичних гумінових кислот. Також вкрай мало інформації про одержання і застосування біметал-карбонових нанокомпозитів, про сплавоутворення в таких системах.

Цю роботу присвячено дослідженню процесу синтезу біметал-карбонових нанокомпозитів купруму та кобальту різного складу на основі синтетичної гумінової кислоти і дослідженню властивостей отриманого композиту.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу біметал-карбонового нанокомпозиту CuCo@C було використано синтетичну гумінову кислоту, одержану в дві стадії за методикою, описаною в [9]. Перша стадія – це синтез нітрогеновмісного полімера реакцією поліконденсації пірокатехіну та уротропіну. Необхідність одержувати саме нітрогеновмісний полімер було продиктовано тим, що природні гумінові кислоти містять від 1 до 3 % цього елемента. Проведена реакція поліконденсації пірокатехіну та уротропіну у середовищі концентрованої хлоридної кислоти дала нерозчинну у воді смолу, яка проте добре розчинялася у розчинах кислот та лугів. Це означає, що добутий полімер має амфотерні властивості. На другій стадії отриманий нітрогеновмісний амфотерний поліелектроліт окиснювали чистим киснем у сильнолужному середовищі за значення pH = 13, у результаті чого отримували синтетичну гумінову кислоту.

Біметал-карбонові нанокомпозити одержували піролізом у водневій атмосфері гуматів Купруму та Кобальту. Одержання сумішей гуматів двох металів із заданим молярним співвідношенням є не простим завданням через різну силу зв'язування катіонів металів. Вирішення цієї проблеми, на нашу думку, полягає у приготуванні тісної механічної суміші гуматів Cu і Co. Методика одержання такої суміші передбачає окреме осадження кожного гумату. Спочатку беруть наважку синтетичної гумінової кислоти (2.0 г), яку вносять у хімічну склянку з 300 $см^3$ дистильованої води і за безперервного розмішування і вимірювання pH за допомогою pH-метра до суспензії доливали 1M розчин NaOH до pH = 11.

Осадження ведеться шляхом додавання до одержаного розчину натрій гумату надлишку розчину солі металу. Осад, що випадає при цьому, відділяли від маточного розчину шляхом триразової декантації. Після чого додавали воду до об'єму 500 мл, одержану суспензію центрифугували за швидкості 3000 об/хв упродовж десяти хвилин. Такі операції проводили для обох суспензій. Одержані гелеподібні осади переносили з центрифужних посудин у хімічні склянки і доливали дистильовану воду до загального об'єму 300 см^3. Далі готували суміші суспензій гуматів металів такого складу: φ(CuHum) = 20%; 33%; 50%; 80%. Приготовлені суміші суспензій енергійно струшували протягом години на механічному струшувачі. Після чого виливали у чашки Петрі, висушували за 100 °С у сушильній шафі і перетирали у порцеляновій ступці. Піроліз отриманої суміші проводили за температури 900 ± 10 °С та постійного пропускання водню. В усіх дослідах піроліз проводили протягом 1 години з моменту досягнення номінальної температури. Такий вибір тривалості зумовлений часом зникнення реакції з реактивом Неслера на аміак у пічних газах.

Дифрактограми одержаних нанокомпозитів знімали за методом порошку на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у випромінюванні $Fe_{K\alpha}$, для якого довжини хвиль компонентів дублетної лінії α_2 та α_1 відповідно дорівнюють 1,93991 та 1,93597 Å. Дифрактограми знімали по точках із кроком $\Delta 2\theta = 0{,}01°$ в інтервалі кутів 2θ 30° ÷ 150°. Зразки для дифрактометричних вимірювань готували шляхом нанесення пасти, одержаної змішуванням нанокомпозиту з кількома краплинами розведеної полівінілацетатної суспензії, на скляну пластинку.

Оцінку характеристичного розміру блоку когерентного розсіювання рентгенівських променів, який ми ототожнюємо з розміром металічних кристалітів у складі нанокомпозиту, проводили за формулою Шерера [10]:

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos\left(\frac{2\theta_{(hkl)} \cdot \pi}{360}\right)}, \qquad (1)$$

де: L – характеристичний розмір кристаліту, нм; λ – довжина хвилі випромінювання, нм; β½ – ширина лінії на половині висоти піка, рад; θ – брегівський кут для лінії (*hkl*), градуси.

Варто зазначити, що наночастинка металу може складатися як з одного, так і з багатьох зрощених кристалітів, тому її характеристичний розмір може значно перевищувати розмір, визначений за формулою (1). Для цього використовували α1 компонент дублетної лінії (222).

Електрохімічне дослідження нанокомпозитів різного складу проводили методом циклічної вольтамперометрії з використанням класичної триелектродної електрохімічної комірки. Робочий електрод – диск із полікристалічної платини діаметром 0,5 мм. Як допоміжний електрод було використано платиновану титанову пластинку площею 3 см^2. Насичений аргентум-хлоридний електрод був електродом порівняння. Робочий електрод готували шляхом механічного нанесення порошку на поверхню електроду. Для цього невелику кількість порошку композиту насипали на фільтрувальний папір, поміщений на тверду основу, і проводили механічне втирання його

на поверхні електроду. Оскільки механічні властивості 4-х досліджуваних композитів однакові, то і за однакового режиму розтирання на робочому електроді залишається приблизно однакова кількість порошку. Вимірювання проводили за нормальних умов, фоновий розчин готували шляхом змішування 9 об'ємів 1 М розчину KCl та 1 об'єму 1 М розчину HCl. Вимірювання проводили на полярографі РА2 виробництва «Laboratorní Přístroje Praha». Вольтамперограми реєструвалися за швидкості розгортки 20 мВ/с, перемикач чутливості в положенні 11. Кисень із розчину не видаляли і під час проведення досліду розчин не перемішували.

Розроблено методику синтезу біметал-карбонового нанокомпозиту з використанням синтетичних гумінових кислот як джерела Карбону. В основу методики покладено піроліз гуматів Купруму та Кобальту, що протікає у атмосфері водню. За піролізу таких солей відбувається відновлення іонів металу до нульвалентного стану з подальшим формуванням металічних кластерів і наночастинок.

Відомо [11, 12], що для гумінових кислот і продуктів їхньої взаємодії з метал-іонами характерним є високий ступінь структурної невпорядкованості, зумовлений стохастичним характером процесів формування їхнього складу і структури. Варто зазначити, що у цьому синтезі реалізується принцип «bottom-up».

Формування навколо наночастинок металу карбонової матриці, з одного боку, може забезпечити їхню високу термостабільність, а з іншого – сприяє стабілізації металічних наночастинок, запобігає їхньому агрегуванню.

Аналіз дифрактограм монометалічних нанокомпозитів Cu/C і Co/C (Рис. 1) свідчить про те, що для наночастинок обох металів, синтезованих за принципом «bottom-up», характерною є гранецентрована кубічна решітка (ГЦК).

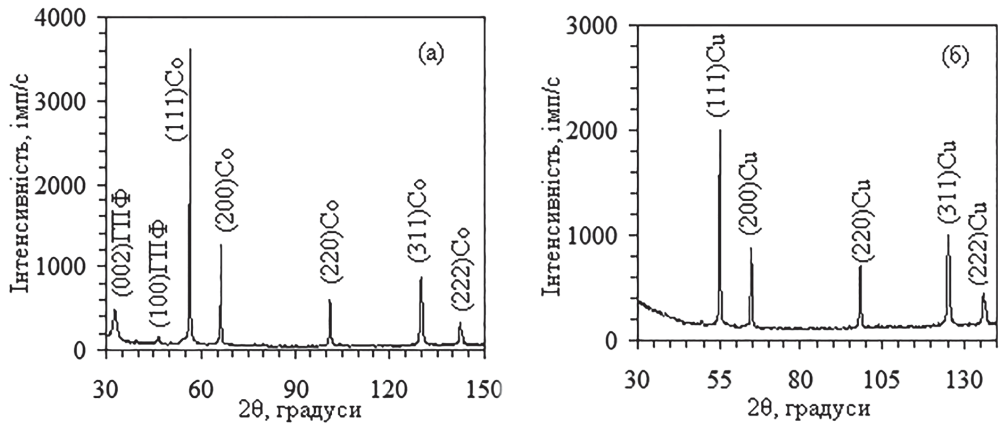


Рис. 1. Дифрактограми Cu@C (*а*) і Co@C (*б*) нанокомпозитів

Дифрактометричні вимірювання також свідчать про аморфний характер карбонової матриці у мідь/карбоновому нанокомпозиті, оскільки характерні піки для графіту або нанокристалічних форм карбону відсутні. Для монометалічного нанокомпо-

зиту Co/C спостерігаємо наявність рефлексів графітоподібної фази (002) та (100), кутове положення яких відповідає багатошаровим карбоновим нанотрубкам. Відомо, що присутність навіть слідів Cu ефективно придушує формування графітоподібних фаз. Тому на всіх дифрактограмах біметалічних нанокомпозитів піки графітоподібні фази відсутні.

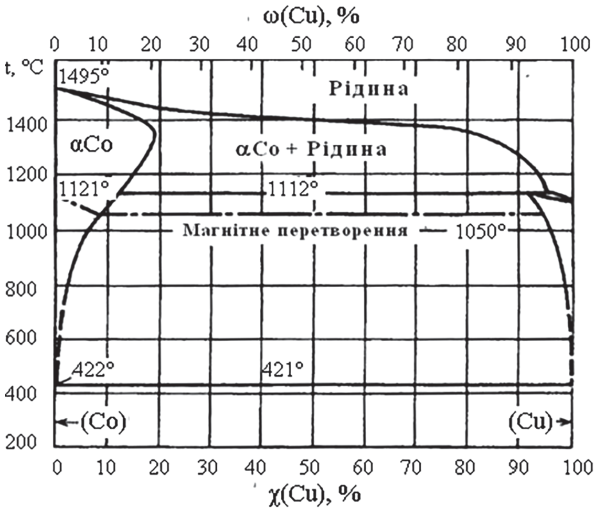


Рис. 2. Діаграма стану системи Cu-Co [13]

Як видно з діаграми стану системи Cu-Co (Рис. 2), мідь обмежено розчиняється у кобальті. Максимальна масова частка її за 1375 °C становить 20 %, а утворений сплав має назву альфа-кобальту (α-Co). За даними [13, 14], він має ГЦК-ґратку.

На дифрактограмах змішаних нанокомпозитів (Рис. 3) чітко видно дві системи рефлексів від ГЦК-структур, які відповідають металічним міді та кобальту. В інтервалі кутів 2θ 50° ÷ 70°, де розташовані рефлекси від площин (111) та (200), фазу α-Co важко ідентифікувати.

Появу фази альфа-кобальту встановлено при аналізі рефлексів для великих кутів падіння променя. На рис. 4 показано рефлекси від площин (311) і (222) нанокомпозитів різного складу на розширеній шкалі 2θ.

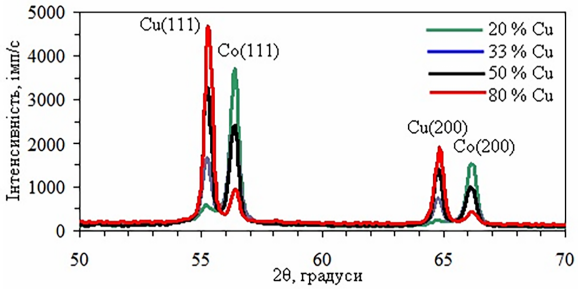


Рис. 3. Дифрактограми біметалічних нанокомпозитів CuCo@C різного складу

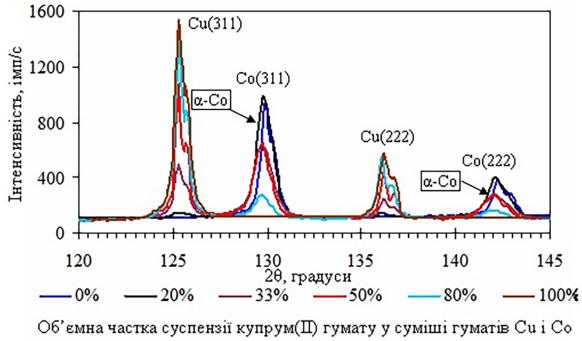


Рис. 4. Рефлекси від площин (311) і (222) на розширеній шкалі 2θ

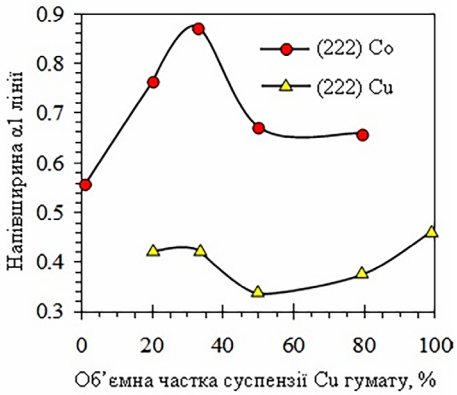


Рис. 5. Напівширина максимуму (222) для Co і Cu

Визначення ширини дифракційного максимуму від площини (222) на половині його висоти ($\beta_{1/2}$) дало результати, наведені на рис. 5.

Порівняно з чистим кобальтом цей показник зростає у нанокомпозитів із масовою часткою міді 20 % до значення 0,76 градуса. Далі спостерігаємо спад до деякого сталого рівня. Високі значення ($\beta_{1/2}$) вказують на малий розмір кристалітів відповідної фази.

Розрахунки середнього характеристичного розміру кристалітів в одержаних нанокомпозитах, розрахованих за формулою (1), наведено в Табл. 1.

Особливістю вольтамперометричного експерименту було те, що досліджуваний матеріал наносили на електродну поверхню шляхом розтирання невеликої кількості композиту робочим електродом. Циклічні вольтамперограми для композитів різного складу наведено на рис. 6.

Таблиця 1

Характеристичні розміри кристалітів Cu, Co і α-Co за даними рентгенівської дифракції

φ(%) CuHum	β½ (Cu), рад	*L* (Cu), нм	β½ (Co), рад	*L* (Co), нм
0	–	–	0,57	53,8
20	0,43	62,0z	0,76	35,2*
33	0,42	63,5	0,73	40,3*
50	0,35	76,1	0,68	45,1
80	0,39	88,3	0,66	46,5
100	0,47	56,7	–	–

* дані для складу твердого розчину Cu+Co (αCo)

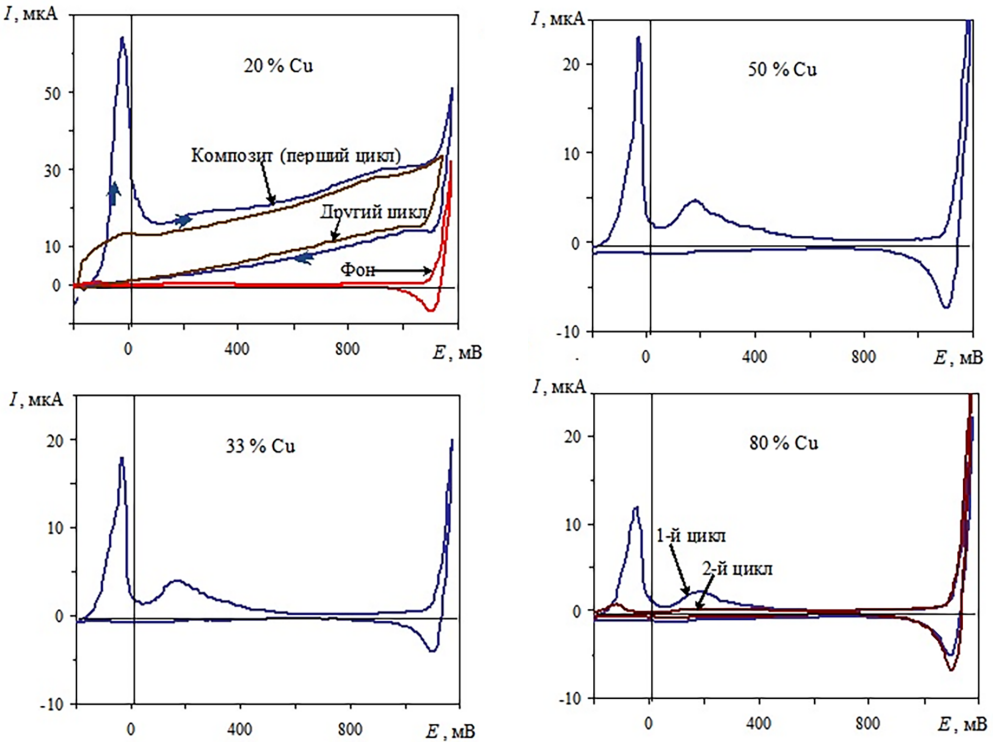


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми для біметалічних нанокомпозитів

Чітко видно відмінність поведінки композиту, у якому масове співвідношення мідь: кобальт дорівнює 1:4, тобто близьке за складом до фази альфа-кобальту. Сила струму у максимумі становить 65 мкА, що більше, ніж для нанокомпозиту будь-якого іншого складу. Якщо взяти до уваги, що крім металічних наночастинок досліджуваний матеріал містить ще й карбонову матрицю, то імовірним поясненням є наявність у ній «глухих пор». Це підтверджують і дані рентгенофлюоресцентного аналізу карбонового залишку, отриманого кип'ятінням біметалічного нанокомпозиту в концентрованій нітратній кислоті. Рентгенофлюоресцентний аналіз продемонстрував наявність «слідів» металів у карбоновій матриці. Це свідчить про те, що у нанокомпозиті є «глухі пори» з атомами металу, куди не може потрапити кислота. Таких «глухих пор» мінімальна кількість саме в першому композиті.

Іншою особливістю першого композиту є постійне зростання сили струму протягом часу розгортки потенціалу. Другий цикл вже не містить піку розчинення металів, але струм залишається так само значним і має характер заряду – розряду ємності. Для композитів іншого складу таке явище не спостерігаємо.

Знімки нанокомпозитів різного складу, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопу за збільшення у 10 000 разів наведено на рис. 7.

Головною особливістю є наявність на поверхні карбонової матриці великих кулястих утворень розміром 1000 нм і більше, основним компонентом яких є мідь. Цей факт було надійно встановлено у попередніх дослідженнях [15]. Цікаво, що деякі з цих утворень мають явні ознаки огранення (Рис. 8). Так на зображеннях цих «мікросфер» проглядаються обриси платонових тіл: додекаедра та ікосаедра.

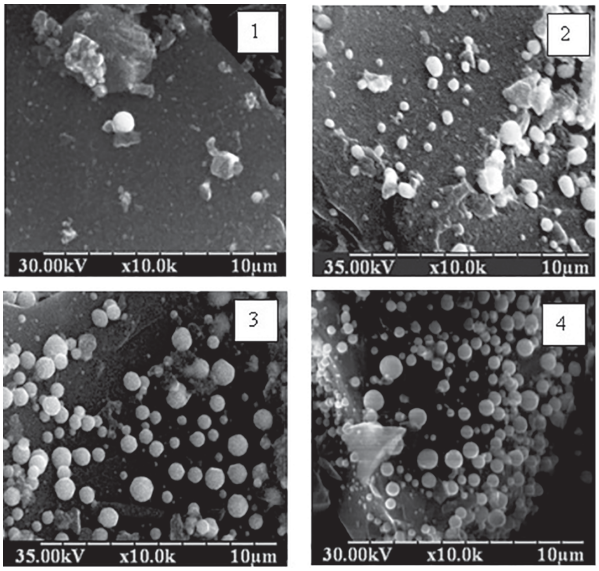


Рис. 7. СЕМ-зображення CuCo@C нанокомпозитів

1. 20% Cu, 2. 33 % Cu, 3. 50% Cu, 4. 80 % Cu

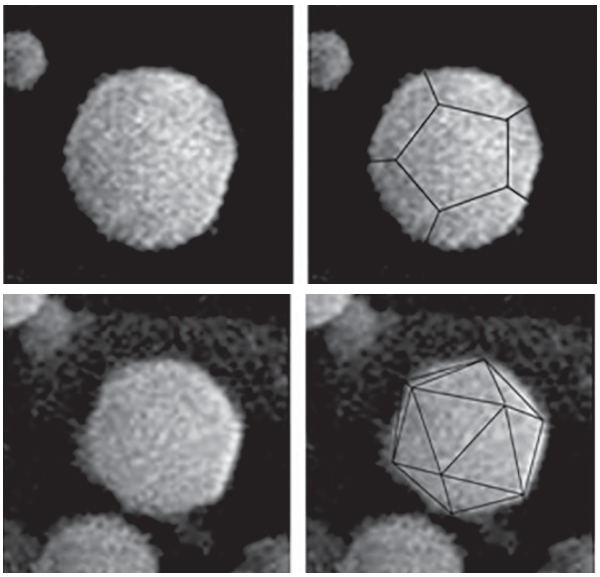


Рис. 8. Проекції додекаедра та ікосаедра на мікросфери з рис. 7 (3)

У зв'язку з цим можна припустити, що в рамках концепції «bottom ap» для формування цих утворень можна прийняти таку тристадійну модель: іон $Cu^{2+} \rightarrow$ атом $Cu^0 \rightarrow$ нанокластер Cu → «мікросфера».

Звичайно, записана схема є дещо спрощеною. У ній не відображено роль атомів Карбону при формуванні нанокластерів міді та «мікросфер», хоча ясно, що ця роль має бути значною.

Найслабшим місцем моделі є те, що ми вимушені припускати значну здатність нанокластерів міді мігрувати поверхнею карбонової матриці і, можливо, всередині її сітчастої структури. Але про механізм такої міграції у нас немає розумних припущень. Також необхідним є припущення про велику енергію спорідненості мідних кластерів, які до того ж можуть мати карбонову оболонку.

ВИСНОВКИ. Запропоновано спосіб синтезу біметалічних нанокомпозитів Cu і Co шляхом піролізу у водневій атмосфері сумішей гуматів цих металів, одержаних змішуванням їхніх суспензій у відповідних об'ємних співвідношеннях. Із використанням методів рентгенівської дифракції, циклічної вольтамперометрії та скануючої електронної мікроскопії для складу 20 % Cu і 80% Co було показано утворення наночастинок сплаву цих металів, так званого α-кобальту, і визначено середній розмір його наночастинок, що дорівнює 37,7 нм. Встановлено, що у випадку надлишкової кількості Купруму електронна мікроскопія показала наявність типових для мідь-карбонових нанокомпозитів великих кулястих утворень розміром до 1000 нм і більше. На знімках у низці випадків спостерігаємо ознаки огранення цих частинок. Можна припустити для них форму опуклих багатогранників: додекаедра та ікосаедра. Запропоновано триступінчасту модель утворення цих «мікросфер».

Роботу виконано в рамках проекту «Нанокомпозити перехідних металів на основі синтетичних гумінових речовин із функціональними оптичними, магнітними та посиленими терапевтичними властивостями» (ДР No 0120U100477) за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України.

BIMETAL/CARBON NANOCOMPOSITES CuCo@C BASED ON SYNTHETIC HUMIC ACIDS

V.A. Litvin*, R.L. Galagan, D.A. Shchepak

Bohdan Khmelnitsky National University, 81, Shevchenko str., 18000 Cherkasy 18000, Ukraine
**email: litvin_valentina@ukr.net*

The new original method for the synthesis of bimetal-carbon nanocomposites of copper and cobalt (CuCo@C) of various compositions using synthetic humic acid as a carbon source has been developed. The technique includes the synthesis of humates of copper and cobalt, preparation of their mixture and its pyrolysis in a hydrogen atmosphere. For characterize the final product, the methods of diffraction, cyclic voltammetry, and scanning electron microscopy were used. Comparison of diffractograms of bimetal nanocomposites

shown two systems of reflexes from fcc structures, which correspond to metallic copper and cobalt. Diffractometric measurements also indicate the amorphous nature of the carbon matrix. Carrying out the pyrolysis of the metal humates in the reducing atmosphere afford remove almost completely the contained oxygen from the final product, partly in the form of CO_2, partly in the form of water. Ions of the transition metal in these conditions are reduced to the metal atoms, forming nanoparticles surrounded by carbon. The formation of a carbon matrix metal around nanoparticles, on the one hand, can ensure their high thermal stability, and on the other hand, contributes to the stabilization of metal nanoparticles and prevents their aggregation. The size of cobalt nanoparticles in nanocomposites varies from 35 to 54 nm, and copper nanoparticles - from 56 to 88 nm, depending on the ratio used in the synthesis of metal humates. It was found that nanoparticles of an alloy of these metals (alpha-cobalt phase) are formed in nanocomposites containing 20% copper and 80% cobalt. Cyclic voltammogrames of bimetallic nanocomposites indicate the presence of dead pores in their composition. It has been established by scanning electron microscopy that in the case of an excess amount of copper in the nanocomposites, spherical formations about 1000 nm in size with faceting signs are formed. As part of the «bottom up» concept proposed a three-stage model of formation.

Keywords: bimetal/carbon nanocomposites, humic acids, copper nanoparticles, cobalt nanoparticles.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Кодолов В. И., Тринеева В. В., Васильченко Ю. С., Захаров А. Б.* Производство и использование металл-углеродных нанокомпозитов // Наноиндустрия, 2011. № 3. С. 24–26.
2. *Fedlheim D.L., Foss C.A.* Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. 352 p.
3. *Wu G., Santandreu A., Kellogg W., S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H-L/Wang, https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285516000124#!L. Dai* Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions // Nano Energy, 2016. Vol. 29. P. 83–110.
4. *Губин С. П., Кошаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии, 2005. № 74. С. 539–568.
5. *Суздалев И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
6. Богатырев В. М., Борисенко Н. В., Оранская Е. И., Галабурда М. В., Махно С. Н., Горбик П. П. Синтез и свойства металл-углеродных нанокомпозитов Ni/C, Co/C и Cu/C с повышенным содержанием метала // *Поверхность, 2017. 9(24). С.136–144.*
7. *Kozhitov L. V., Muratov D. G., Emelyanov S. G., Kostishin V. G., Yakushko E. V., Savchenko A. G., Schetinin I. V., Mosyakina E. P.* The Structure and Magnetic Properties Metal-carbon Nanocomposites NiCo / C on Based of Polyacrylonitrile //

Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Vol. 6. No 3. 03040–03043.

8. *Sharma G., https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518#!- Kumar A., Sharma S., Naushad M., https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518#! Dwivedi R., Othman Z., Mola G.* Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review // Journal of King Saud University Science, 2019. Vol. 31 (2). P. 257–269.
9. *Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F.* Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids // Russian Journal of Applied Chemistry, 2012. Vol. 85. No. 2. P. 296—302.
10. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов – М.: Физ-мат. лит. / под ред. акад. Н. В. Белова, 1964. 600 с.
11. *Литвин В.А.* Синтетичні аналоги природних гумінових речовин : монографія**.** Черкаси: видавець Чабаненко Ю. А., 2020. 230 с.
12. *Орлов Д. С.* Гуминовые вещества в биосфере // Сорос. обр. журн., 1997. № 2. С. 56–63.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / под ред. Лякишева Н. П. Машиностроение, 2000. 600 с.
14. *Nishizawa T.,* Ishida K. The Co-Cu (Cobalt-Copper) system // Bul. Alloy Phas. Diagr., 1984. V. 5. N.2. P. 161–165.
15. *Sirisomboonchai S, Kongparakul S., Reubroycharoen P., Guan G., Zhang H., Samart C.* Fabrication of a Copper/Carbon Composite Based on Biomass for Electrochemical Application // J. Japan Institute of Energy, 2017. V. 96. P. 273–278.

REFERENCES

1. Kodolov V. I., Trineeva V. V., Vasil'chenko Ju. S., Zaharov A. B. Proizvodstvo i ispol'zovanie metall-uglerodnyh nanokompozitov. Nanoindustrija. 2011. **3**: 24. (in Russian).
2. Fedlheim D.L., Foss C.A. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. 352 p.
3. Wu G., Santandreu A., Kellogg W., S. Gupta, O. Ogoke, H. Zhang, H-L/Wang, https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285516000124#!L. Dai Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *Nano Energy*. 2016. **29**: 83.
4. Gubin S. P., Kosharov Ju. A., Homutov G. B., Jurkov G. Ju. Magnitnye nanochasticy: metody poluchenija, stroenie i svojstva. Uspehi himii. 2005. **74**: 539. (in Russian).
5. Suzdalev I. P. Nanotehnologija: fiziko-himija nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov – M.: KomKniga, 2006. 592 p. (in Russian).
6. Bogatyrev V.M., Borisenko N.V., Oranskaja E.I., Galaburda M.V., Mahno S.N., Gorbik P.P. Sintez i svojstva metall-uglerodnyh nanokompozitov Ni/C, Co/C i Cu/C s povyshennym soderzhaniem metala. Poverhnost'. 2017. **9 (24)**: 136. (in Russian).
7. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Emelyanov S.G., Kostishin V.G., Yakushko E.V., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Mosyakina E.P. The Structure and Magnetic Properties Metal-carbon Nanocomposites NiCo/C on Based of Polyacrylonitrile. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2014. **6(3)**: 03040.

8. SharmaG.,https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518#!-Kumar A., Sharma S., Naushad M., https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364717303518#! Dwivedi R., Othman Z., Mola G. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. *Journal of King Saud University Science*. 2019. **31 (2)**: 257.
9. Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F. Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. **85(2)**: 296.
10. Gin'e A. Rentgenografija kristallov, M.: Fiz-mat.lit. / pod red. akad. N. V. Belova, 1964. 600 p. (in Russian).
11. Lytvyn V.A. Syntetychni analohy pryrodnykh huminovykh rechovyn : monohrafiia. Cherkasy: vydavets Chabanenko Yu. A., 2020. 230 p. (in Ukrainian).
12. Orlov D. S. Guminovye veshhestva v biosfere // Soros. obr. zhurn., 1997. **2**: 56. (in Russian)
13. Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem. Spravochnik / pod red. Ljakisheva N.P. Mashinostroenie, 2000. 600 p. (in Russian).
14. Nishizawa T., Ishida K. The Co-Cu (Cobalt-Copper) system. *Bul. Alloy Phas. Diagr.* 1984. **5(2)**: 161.
15. Sirisomboonchai S., Kongparakul S., Reubroycharoen P., Guan G., Zhang H., Samart C. Fabrication of a Copper/Carbon Composite Based on Biomass for Electrochemical Application. *J. Japan Institute of Energy*. 2017. **96**: 273.

Стаття надійшла 23.04.2021.

УДК 546.05; 544.6 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.128-136

ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІЗАЦІЇ АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЦИНК-МАРГАНЦЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Симонов А. Л.[1], Діамант В. А.[2]

[1] Мала академія наук, Київський природничо-науковий ліцей, 145, вул. Шота Руставелі 46, Київ 011033, Україна
[2] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03680, Україна
e-mail: carbon.h.4@gmail.com

Розглянуто можливість розроблення економічно рентабельної технології перероблення відпрацьованих Zn-MnO_2 первинних хімічних джерел струму, яку зорієнтовано на замкнений цикл виготовлення цинк-марганцевих джерел струму з відпрацьованих елементів живлення. Запропоновано заміну реагентів хімічного перероблення на менш шкідливі для довкілля та людини; ці заміни узгодили з принципами «зеленої хімії». Модифіковано та лабораторно опрацьовано діючий гідрометалургійний метод перероблення первинних джерел струму із селективним вилученням відпрацьованої частини анодної маси. Введено стадію додаткового вилучення арсену.

Ключові слова: хімічне джерело струму, рециклізація, сепарація, гідрометалургійний метод, довкілля, забруднення.

ВСТУП. Сучасне щорічне світове виробництво первинних джерел струму складає близько 30 млрд елементів [1]. Сольові і лужні Zn-MnO_2 хімічні джерела струму (ХДС) займають 80% ринку і відповідну частку відходів [2]. В Україну імпортують близько 300 млн ХДС, що, відповідно, утворює 4,5 тис. т токсичних відходів [1], тому що руйнування одного первинного елемента живлення призводить до незворотного забруднення 20 $м^3$ ґрунту та 400 л води [3]. Zn-MnO_2 (як лужні так і сольові) елементи живлення не є винятком щодо такої токсичної дії. Незважаючи на достатньо велику кількість технологій перероблення таких елементів, до сьогодні існують ще не вирішені принципові проблеми. [4–6]. Особливо це стосується можливості вторинного використання цинк- та манган-вмісних компонентів та знешкодження ртуті та арсену, які часто є супутніми компонентами в цих елементах [7].

Також важливим при розробленні таких технологій є конструкційні особливості. Джерела струму на основі Zn-MnO_2 мають оболонку з нержавіючої сталі або поліетилену; цинк, який використовують як анод та суміш порошку вугілля з MnO_2, які являють собою активний матеріал позитивного електроду (катоду). У ролі електроліту

в Zn-MnO_2 джерелах струму використовують розчини NH_4Cl (сольові батареї) або КОН (лужні) [8, 4–5]. У процесі роботи такого ХДС утворюються суміш оксидів марганцю (II і III) та оксид, або хлорид цинку [2, 8, 4–5]. Тому для перероблення відпрацьованих Zn-MnO_2 джерел струму частіше використовують гідрометалургійні [2, 6, 7, 9–14], пірометалургійні [2, 15, 16] технології або їхні комбінації. Пірометалургійний метод потребує високих енергозатрат і коштовного обладнання. Гідрометалургійна технологія менш енерговитратна і для неї використовують простіше технологічне обладнання, а процеси відбуваються за кислотною чи лужною схемою [2, 15, 16].

Але у всіх технологіях початковою стадією є подрібнення. ХДС подрібнюють; сталеві частини джерела струму відділяють магнітною сепарацією; папір, пластик, графіт і кольорові метали (здебільшого залишки цинку) відсіюють від активної маси на ситах [10, 12, 14] (рис. 1).



Рис. 1. Блок-схема механічного сортування цинк-марганцевого ХДС

Суміш оксидів мангану, оксиду цинку та вугільного порошку в деяких технологічних схемах [9, 12] відмивають водою від хлориду цинку та залишків електролітів NH_4Cl і КОН. У випадку перероблення за схемою лужного оброблення шихти [12] в отриману після фільтрації суміш діоксиду мангану та оксиду цинку додають розчин гідроксиду амонію і реакцією з оксидом цинку утворюють водорозчинний комплекс аміакату цинку:

$$ZnO + 4NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O \quad (1)$$

Оксиди мангану відмивають від сполук цинку, просушують і отримують готовий матеріал, який використовують на виробництві феромарганцю. Промивні води нагрівають, газоподібний аміак поглинають і рециклізують із використанням розчину гідроксиду амонію. Гідроксид цинку, що випав у осад, прогартовують у муфельній печі до оксиду цинку.

Найбільш уживаним на сьогодні є гідрометалургійний метод, в основі якого лежить кислотне розчинення сировини. В основі цього методу лежить оброблення розчином сірчаної кислоти вихідних речовин із отриманням сульфатів цинку та мангану [2, 6, 7, 9–14]:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O; \quad (2)$$

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + MnO_2 + H_2O; \quad (3)$$

$$Mn_3O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O. \quad (4)$$

Для більш повного перетворення оксидів мангану (III і IV) у сульфат до отриманого розчину додають пероксид водню [9–11], щавлеву [7, 9, 11] або лимонну кислоту [6, 7, 9]:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow MnSO_4 + 2H_2O + O_2. \quad (5)$$

Після реакції (5) у нерозчинному вигляді залишаються лише вугільний пил та дрібні частинки графіту.

Наступним кроком утилізації вилучають важкі метали (свинець, кадмій та ртуть), які у вигляді домішок завжди присутні в технічному цинку, який використовують у ролі аноду в джерелах струму. Для цього у промивні води додають сульфід натрію [10]. При значенні pH 2–3 утворюються нерозчинні сульфіди важких металів, окрім заліза, цинку та мангану. Розчин промивають на фільтрі та збирають відповідні осади сульфідів. Далі pH розчину поступово підвищують до 3–4. Завдяки цьому висаджують залізо у вигляді гідроксиду. Далі із залишкового розчину сульфатів ($MnSO_4$ і $ZnSO_4$) за допомогою електролізу висаджують металевий цинк та діоксид мангану [11, 12–14]. Або розділяють селективним осадженням марганець і цинк у лужному середовищі [7, 10].

Катод: $Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn$;

Анод: $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4\,H^+ + 2e$;

$$\Sigma: ZnSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O = MnO_2 + Zn + 2H_2SO_4 \quad (6).$$

Під час експериментів із використанням пірометалургійної утилізації ХДС промиту шихту завантажують у реактор із нержавіючої сталі з приєднаним вакуумним насосом, який розміщують у печі з термостатом і нагрівають зовні від кімнатної температури до 1400 °С у середовищі аргону або вакууму. Після закінчення оброблення реактор залишають у печі за тих самих значень вакууму і охолоджують до кімнатної температури. Після охолодження установку розкривають, на дні реактора знаходять оксид мангану (II), а у верхній, більш холодній його частині збирають дистилят цинку [15, 16].

Основною проблемою усіх методів перероблення первинних ХДС є їхня збитковість. Вирішення цієї проблеми полягає у розробленні замкнених технологій з повною утилізацією та подальшим використанням усіх відходів та продуктів перероблення. Тому метою дослідження було випробування технології, максимально наближеною до цих вимог.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні зразки використовували відпрацьовані первинні Zn-MnO_2 хімічні джерела струму габаритів АА із загальною масою 11 г, які підлягали механічному руйнуванню. Із загальної маси частини залізного корпусу відокремлювали магнітною сепарацією. Графіт, пластик, папір і шматочки цинку від анодного порошку складу (ZnO, MnO, Mn_2O_3, MnO_2, NH_4Cl, $ZnCl_2$, вугільний пил) відокремлювали за допомогою сит (рис.1). Подальше перероблення ХДС здійснювали гідрометалургійним методом (рис. 2). На стадії розчинення сірчану кислоту було замінено на оцтову 15–20 мас.%, якою обробляли відпрацьовану анодну масу. Після вилуговування просіяного анодного шламу з розчину декантували оксиди марганцю (III, IV) та вугільний пил із подальшим промиванням водою. Графіт, пластик, папір і шматочки цинку теж заливали 15–20 мас.% оцтовою кислотою для утворення ацетату цинку.

$$ZnO + 4NH_4OH \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O. \quad (1)$$

Далі розчини, які утворилися на цих стадіях, зливали та обробляли лужним розчином гіпохлориту натрію. Хлор, який отримують як побічний продукт у реакції гіпохлориту натрію з ацетатом марганцю,

поглинають розчином гідроксиду натрію і рециклізують таким чином частину гіпохлориту натрію. У результаті реакції утворювалися оксиди мангану, які надалі декантували з розчину та відмивали від сполук цинку. Після просушування отримуємо готовий матеріал, який можна використати на виробництві феромарганцю. При нагріванні промивних вод утворюється газоподібний аміак, який йде на корегування вихідного розчину гідроксиду амонію. Гідроксид цинку, що випав у осад, прогартовують у муфельній печі до оксиду цинку (рис. 2). Кінцевою стадією є відокремлення та концентрування слідової кількості Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} у вигляді сульфідів згідно методики [10]. Шляхом перегонки з отриманого розчину отримують водний розчин оцтової кислоти, який можна використати повторно на стадії розчинення металів.

Металевий цинк, який використовують у джерелах струму, має низький ступінь чистоти і містить арсен, який є постійним супутнім елементом поліметалічної руди, з якої отримують цинк [17–18]. Наявність сполук арсену встановлювали за допомогою проби Марша [19], а для цього цинк із ХДС поміщували у закриту ємність із розведеною сульфатною кислотою. Водень, що виділяється в результаті реакції металу, відновлює оксид арсену до його гідриду – арсину:

$$2AsH_3 = 2As\downarrow + 3H_2\uparrow. \qquad (2)$$

Арсин, який являє собою безбарвний газ, пропускають через розігріту скляну трубку і без доступу кисню він розкладається з утворенням чистого арсену. Арсен осаджується на стінках трубки тонким нальотом із характерним металевим блиском. Проведений аналіз встановив наявність Арсену, тому було введено ще одну стадію для вилучення сполук Арсену з використанням гіпохлориту натрію в лужному середовищі з подальшою реакцією із хлоридом заліза для утворення малорозчинного осаду (розчинність у воді 10^{-20} г/100 г води) (рис. 2).

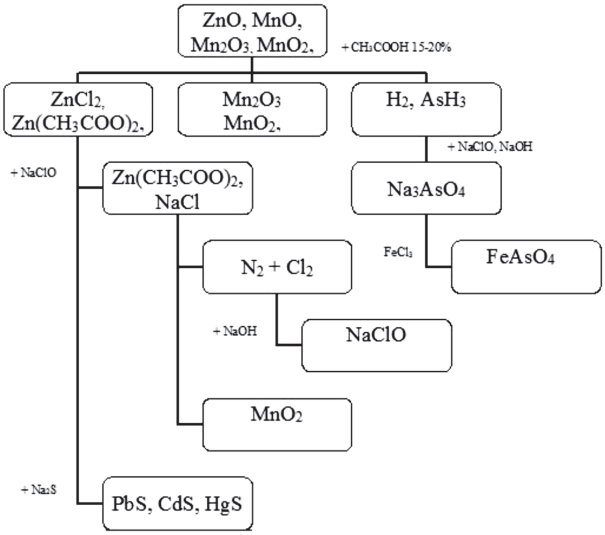


Рис. 2. Блок-схема хімічного перероблення цинк-мангових ХДС

Кількісний склад вихідної сировини (суміші оксидів цинку та мангану визначали за допомогою гравіметричного аналізу. Оксиди мангану (III і IV) розчинили в 15–17 % HCl із подальшою взаємодією з $(NH_4)_3PO_4$ для кількісного отримання солі мангану у вигляді NH_4MnPO_4. Окремо визначають за такою ж методикою отриманий при розчиненні оксиду мангану (II) в 15–20% розчині оцтової кислоти ацетат мангану [21]. Співвідношення між манганом у вигляді оксиду (II) і сумішшю марганцю у формі оксидів (III і IV) визначали розрахунками за масовим співвідношенням. Кількісний склад

цинку (3,572 г або 32,4 % від загальної маси відходів) визначали гравіметрично осадженням 2% спиртовим розчином о-оксихіноліну із ацетатного розчину, з якого попередньо висадили марганець.

За даними гравіметричного аналізу у вихідній сировині маса мангану складає 12.8 % від загальної маси сировини, але манган присутній в сировині у вигляді суміші його оксидів: на частку MnO припадає 32 мас. %, а на оксиди Mn (III та IV) – 68 мас.% (рис. 2). Таке співвідношення різко підвищує ймовірність перебігу реакцій диспропорціонування. Це дозволяє легко провести окиснення MnO до MnO_2 й отримати необхідну основу для виготовлення нової катодної маси. Об`єднуючи оксиди мангану (III) і (IV), вугільний пил із діоксидом мангану, отриманим окисленням солей мангану (II), одержують активний катодний матеріал для повторного використання у ХДС.

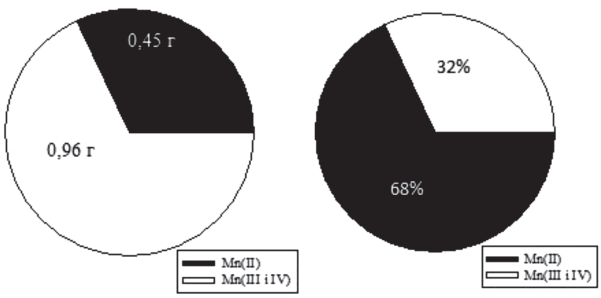


Рис. 3. Масове та відсоткове співвідношення між марганцем у вигляді оксиду (II) і суміші оксидів (III і IV) у загальній масі оксидів мангану

Розчин після відокремлення марганцю очищують додаванням розчину Na_2S від домішки важких металів(Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) та відганяють оборотний розчин оцтової кислоти для вторинного використання у технологічному процесі. Внаслідок використання розчинів оцтової кислоти селективно розчиняється оксид мангану (II) та використовують менше кислоти за рахунок можливості вторинної перегонки. Технологія має можливості для відновлення розчину гіпохлориту натрію з використанням лужного середовища та утворення хлору на стадії взаємодії ацетату мангану з гіпохлоридом (рис. 2).

Сухий залишок після відгонки оцтової кислоти прогартовують у муфельній печі за 300 °С. Огарок відмивають водою від солей натрію і отримують технічний оксид цинку (рис. 4). Оксид цинку за допомогою електролізу перетворюють в активний цинковий порошок згідно відомої промислової гідрометалургійної технології [22], який можна повторно використовувати як анодний матеріал у ХДС.

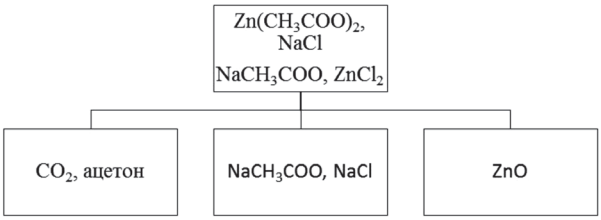


Рис. 4. Схема отримання оксиду цинку

Із метою зменшення шкідливості виробництва і спрощення вимог до технологічного обладнання (корозійна стійкість) сірчану кислоту, яку, як правило, використовують у таких процесах, було замінено на оцтову. Її використання дозволило проводити ще й селективне розчинення оксиду мангану (II).

Також у цій технології наявні додаткові стадії очищення від слідів важких металів (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) та Арсену, які отримують у вигляді нерозчинних осадів у незначній

кількості (масова частка важких металів (Hg, Cd, Pb) менша в 1000 разів порівняно з цинком $3{,}25*10^{-6}$ %, масова частка арсену такого ж порядку). Оскільки ці осади мають достатньо високий ступінь чистоти, то їх надалі можна використовувати як сировину для виробництва напівпровідникових матеріалів [23] та мінеральних пігментів.

ВИСНОВКИ. Запропонована технологічна схема дозволяє уникнути важких навантажень на повітря у вигляді викидів діоксиду карбону шляхом усунення стадії випалювання органічної речовини. Використання оцтової кислоти дозволяє уникнути скидів сірчаної кислоти та отримати сировину для вторинного виробництва катодної маси нових хімічних джерел струму, а також отримувати технічний порошок цинку та активний цинковий порошок із використанням гідрометалургійної технології для виготовлення анодної маси ХДС. Також наявність стадій вилучення йонів важких металів (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) та Арсену з отриманням продуктів, які можна надалі використовувати у інших технологічних процесах, робить цю технологію практично безвідходною, а на етапах відновлення оцтової кислоти та гіпохлориту – замкненою. Таким чином використання запропонованих технологічних схем дозволяє зробити таке виробництво не тільки менш шкідливим для довкілля, а й безпечнішим для працівників виробництва, а також спростити вимоги до технологічного обладнання.

Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України.

RECYCLING TECHNOLOGY OF ACTIVE MATERIALS OF THE ZINC-MANGANESE CURRENT SOURCES

Simonov A. L. [1]***, Diamant V. A.*** [2]

[1] *Junior Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv natural science lyceum, 145, str. Shota Rustaveli 46, 011033, Kyiv, Ukraine.*
[2] *V. I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, Akad. Palladin Ave, 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine*
e-mail: carbon.h.4@gmail.com

It is being investigated whether it is possible to develop a low-cost method for processing used Zn-MnO_2 primary chemical power sources, which is focused on a closed cycle of generating zinc-manganese power sources from wasted batteries. It is proposed that chemical processing reagents be replaced with less dangerous ones for the environment and people, in accordance with «green chemi» principles. The existing hydrometallurgical method of processing of primary current sources with selective extraction of the spent part of the anode mass is modified and laboratory processed. The stage of additional extraction of arsenic is entered. The proposed technological scheme avoids heavy air loads in the form of carbon dioxide emissions by eliminating the stage of burning organic matter. The use of acetic acid allows to avoid sulfuric acid discharges and to obtain high-quality for secondary production of cathode mass of new chemical current sources, as well as to obtain technical zinc powder and active zinc powder using hydrometallurgical technology for anode mass production of primary batteries. Also, the presence of stages

of extraction of heavy metal ions (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}) and Arsenic to obtain products that can be further used in other technological processes makes this technology virtually waste-free, and in the stages of recovery of acetic acid and hypochlorite – closed. Thus, the use of the proposed technological schemes allows to make such production not only a little harmful to the environment, but also for workers, as well as to simplify the requirements for technological equipment.

Keywords: chemical current source, recycling, separation, hydrometallurgical method, environment, pollution

ЛІТЕРАТУРА

1. Міністерство доходів і зборів України. Митна статистика. Сумарний обсяг імпорту та екпорту окремих підгруп товарів за кодами УКТЗЕД (8506). 2021. http://sfs.gov.ua/ms/f11.
2. Полюжин І., Цюпко Ф., Срібна А., Ларук М., & Ятчишин Й. Технології утилізації відпрацьованих марганцево-цинкових хімічних джерел струму. *Сталий розвиток – стан та перспективи: матеріали міжнародного наукового симпозіуму SDEV '2018, Львів – Славське, Україна*, 2018. С. 194–196.
3. Шереметьев, А. Н. Утилизация отработанных гальванических элементов питания. *ББК 72+ 74я431 Н34*. 2017. С. 128.
4. Кромтон Т. Первичные источники тока. Москва: Мир, 1986. 328 с.
5. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
6. Ferella F., De Michelis I., Beolchini F., Innocenzi V., Vegliò F. Extraction of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries by citric-sulphuric acid solution. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010(8). P. 1–13.
7. Chen W., Liao C., Lin K. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *Energy Procedia*. 2017. **107**. P. 167–174.
8. Варипаев В. Н., Кудрявцева В. Н. Практикум по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов. Ленинград: Химия, 1990. 304 с.
9. Sofie Mihailova. Hydrometallurgical treatment of spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology Gothenburg.* Sweden. 2015. P. 1–21.
10. Rafael Gudim da Silva, Cristiano Nunes da Silva e Júlio Carlos Afonso. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Quim. Nova*. 2010. **33**(9). P. 1957–1961.
11. Ferella F., De Michelis I., Pagnanelli F., Beolchini F., Furlani G., Navarra M., Veglio F.,Toro I. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2006. **12**. P. 95–104.
12. Свердел Е. С., Михайличенко А. И., Ягодин Г. А. Комплексная переработка отходов сухих гальванических элементов. *Успехи в химии и химической технологии*. 2007. **21**(9). С. 13–16.
13. Ferella F., Michelis I., Veglio F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **183**. P. 805–811.

14. Птицин А. Н., Галкова Л. И, Ледвий В. В., Скопов С. В. Способ утилизации отработанных химических источников тока, заявитель: ОАО Елизаветинский опытный завод. Патент RU 2164955 МПК C22B. 10.04.2001.
15. Yeşiltepe S., Buğdayci M., Yücel O., Seşen M. K. Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process. *Batteries*. 2019. **35**(5). C 1–13.
16. Hasegawa M., Ueyama R., Kashiwaya Y., Hirato, T. Recovery of Zinc from used alkali-manganese dry cells. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2015. **1**(2). P. 144–150.
17. ГОСТ 3640-79. Цинк, технические условия. Москва: Госстандарт России, 1980.
18. ИТС 13-2016. Производство свинца, цинка и кадмия. Москва: Бюро НДТ, 2016.
19. Реми Г., Новоселова А. В. Курс неорганической химии. Москва: ИИЛ, 1963. Т. 1. 922 с.
20. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитичесгая химия цинка. Москва: Наука, 1975. 200 с.
21. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. Москва: Наука, 1974. 221 с.
22. Вознесенский, Д. Н., Воинкова, Л. В., & Финкельштейн, Д. Н. Способ получения цинка электролитическим путем. Патентное ведомство: СССР. Номер заявки: 20576. Патент SU 58170 A1, 31.10.1940.
23. Adachi S. GaAs, AlAs, and Al x Ga1− x As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 1985. **58**(3). P. R1–R29.

REFERENCES

1. Ministerstvo dokhodiv i zboriv Ukrainy. Mytna statystyka. Sumarnyi obsiah importu ta ekportu okremykh pidhrup tovariv za kodamy UKTZED (8506). 2021. http://sfs.gov.ua/ms/f11 [in Ukrainian].
2. Poliuzhyn I., Tsiupko F., Sribna A., Laruk M., & Yatchyshyn Y. Tekhnolohii utylizatsii vidpratsovanykh marhantsevo-tsynkovykh khimichnykh dzherel strumu. *Stalyi rozvytok – stan ta perspektyvy: materialy mizhnarodnoho naukovoho sympoziumu SDEV '2018, Lviv – Slavske, Ukraina*. 2018: 194–196. [in Ukrainian].
3. Sheremetev, A. N. Utilizatsiya otrabotannyih galvanicheskih elementov pitaniya. ББК 72+ 74я431 Н34. 2017: 128. [in Russian].
4. Kromton T. Pervichnye istochniki toka. Moskva: Mir. 1986. 328. [in Russian].
5. Korovin N. V. Elektrohimicheskaya energetika. Energoatomizdat. 1991. 264. [in Russian].
6. Ferella F., De Michelis I., Beolchini F., Innocenzi V., Vegliò F. Extraction of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries by citric-sulphuric acid solution. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010. 2010(8): 1–13.
7. Chen W., Liao C., Lin K. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *Energy Procedia*. 2017. **107**: 167–174.
8. Varipaev V. N., Kudryavtseva V. N. Praktikum po prikladnoy elektrohimii: uchebnoe posobie dlya vuzov. Leningrad: Himiya. 1990. 304. [in Russian].
9. Sofie Mihailova. Hydrometallurgical treatment of spent alkaline and zinc-carbon

batteries. *Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology Gothenburg*. Sweden. 2015: 1–21.
10. Rafael Gudim da Silva, Cristiano Nunes da Silva e Júlio Carlos Afonso. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Quim. Nova*. 2010. **33**(9): 1957–1961.
11. Ferella F., De Michelis I., Pagnanelli F., Beolchini F., Furlani G., Navarra M., Veglio F.,Toro I. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2006. **12**: 95–104.
12. Sverdel E. S., Mihajlichenko A. I., Jagodin G. A. Kompleksnaja pererabotka othodov suhih gal'vanicheskih jelementov. *Uspehi v himii i himicheskoj tehnologii*. 2007. 21(9): 13–16. [in Russian].
13. Ferella F., Michelis I., Veglio F. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **183**: 805–811.
14. Ptitsin A. N., Galkova L. I, Ledviy V. V., Skopov S. V. Sposob utilizatsii otrabotannyih himicheskih istochnikov toka, zayavitel: OAO Elizavetinskiy opyitnyiy zavod. Patent RU 2164955 MPK C22B. 10.04.2001. [in Russian].
15. Yeşiltepe S., Buğdayci M., Yücel O., Seşen M. K. Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process. *Batteries*. 2019. **35**(5): 1–13.
16. Hasegawa M., Ueyama R., Kashiwaya Y., Hirato, T. Recovery of Zinc from used alkali-manganese dry cells. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2015. **1**(2): 144–150.
17. GOST 3640-79. Tsink tehnicheskie usloviya. Moskva: Gosstandart Rossii. 1980. [in Russian].
18. ITS 13-2016. Proizvodstvo svintsa, tsinka i kadmiya. Moskva: Byuro NDT. 2016. [in Russian].
19. Remi G., Novoselova A. V. Kurs neorganicheskoy himii. Moskva: IIL, 1963. Vol 1. 922. [in Russian].
20. Zhivopistsev V. P., Selezneva E. A. Analitichesraya himiya tsinka. Moskva: Nauka. 1975. 200. [in Russian].
21. Lavruhina A. K., Yukina L. V. Analitichesnaya himiya margantsa. Moskva: Nauka. 1974. 221. [in Russian].
22. Voznesenskij, D. N., Voinkova, L. V., & Finkel'shtejn, D. N. Sposob poluchenija cinka jelektroliticheskim putem. Patentnoe vedomstvo: SSSR. God publikacii: 1940. Nomer zajavki: 20576. Patent SU 58170 A1 31.10.1940. [in Russian].
23. Adachi S. GaAs, AlAs, and Al x Ga1− x As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*. 1985. **58**(3): R1–R29.

Стаття надійшла 10.05.2021.

УДК 001.2 doi: 10.33609/2708-129X.87.04.2021.137-156

ЄВРОПЕЙСЬКА ФЕДЕРАЦІЯ АКАДЕМІЙ ПРИРОДНИЧИХ ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК (ALLEA)

Першина К. Д[1]., Перинська Н. І.[1]

[1]Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

В огляді наведено історію створення, розвиток та діяльність Європейської федерації академій природничих і гуманітарних наук (ALLEA). Початковою головною метою цієї організації було сприяння співпраці у дослідженнях між Сходом та Заходом Європи після закінчення «холодної війни», створення правових основ взаємодії вчених для транскордонного співробітництва між європейськими академіями, яка з часом перетворилася на потужну систему впливу на розвиток світової науки. За час свого існування з 1992 р. Європейська федерація академій природничих і гуманітарних наук стала потужною науковою, соціальною та економічною силою, яка впливає не тільки на розвиток європейської науки, а й на процеси у суспільстві. Посиленню цього впливу сприяє зсув ідеології організації в гуманітарну область, яка передбачає повну взаємодію саме з суспільством. Останні проекти ALLEA, яка є однією з чотирьох європейських наукових об'єднань, тісно пов'язані із законодавчими діями, розвитком довіри громадськості до науки та наукового досвіду. Останнім часом все більше обертів набирає протистояння дезінформації, яка є головним чинником порушення основних демократичних цінностей, яким федерація надає особливу увагу. Сучасні стратегічні пріоритети діяльності ALLEA зосереджені саме на етичних цінностях, які є основою побудови спільної європейської науково-дослідної політики. А проект SAPEA заснував ще один механізм боротьби з порушенням європейських цінностей та демократичних принципів не тільки в науці, а й у політиці.

Ключові слова: наука, демократія, академія, науково-дослідна політика, співробітництво.

ALLEA – це Європейська федерація академій природничих і гуманітарних наук, яка представляє понад 50 академій із 40 країн ЄС та інших країн. Із моменту свого заснування в 1994 році ALLEA виступає від імені своїх членів на європейських та міжнародних заходах із баченням науки як глобального суспільного блага, а також сприяє співпраці науковців із різних країн та наукових дисциплін[1].

1. Історія створення Європейської федерації академій природничих і гуманітарних наук (ALLEA)

Ідея створення мережі європейських академій, таких як ALLEA, народилася з ініціативи Королівських академій Нідерландів та Швеції в 1990 році, які першими побачили нові можливості для співпраці між європейськими країнами після закінчення холодної війни [2–4] та процесу їхньої



Фото 1. Представники 30 європейських академій наук вперше зустрічаються в Королівській голландській академії наук (KNAW) в Амстердамі 6 квітня 1990 року [1].

інтеграції до Європейського Союзу, які здатні впливати на науку та вищу освіту. Це мало не тільки політичну, але й економічну підставу, тому що у 1986 році було підписано Єдиний Європейський Акт [5–6], який відкрив шлях до поглиблення європейської інтеграції. Згідно з цим документом до 1 січня 1993 року мало бути створено Єдиний внутрішній ринок [7]. Тому у квітні 1990 р. в Амстердамі було проведено попередню нараду серед зацікавлених академій, на якій обговорювали такі питання, як дорадчі функції академій, збільшення комунікації та обміну інформацією між академіями, а також сприяння науковому співробітництву в Європі (рис.1). На першому знімку – представники 30 європейських академій наук, які вперше зібралися в Амстердамі в Королівський Голландській Академії наук (KNAW, 6 квітня 1990 року). Фото зроблено в Національному морському музеї [1].

Упродовж 1990–1992 рр. відбулися дві вирішальні зустрічі в Королівській академії мистецтв і наук Нідерландів (KNAW) у 1990 р. та в Королівській шведській академії наук у Стокгольмі в березні 1992 р. Під час цих обмінів академії з усієї Європи виник колективний задум щодо створення федерації з метою сприяння співпраці у дослідженнях між Сходом та Заходом Європи після закінчення «холодної війни», реалізації можливості створення конфедерації вчених товариств для вирішення зростаючої потреби в науково-консультативних заходах на європейському рівні та сприянні транскордонному співробітництву між європейськими академіями. Вони домовилися про необхідність спільних зусиль для здійснення цих можливостей, що виникають внаслідок зростаючого значення Європейського Союзу в галузі науки та вищої освіти. У заходах брали участь представники понад 30 академій, майже з такої ж кількості країн з усієї Європи [1, 8]. Третя, остання установча нарада відбулася в Парижі 22–23 березня 1994 р. Цю дату вважають днем офіційного заснування Європейської федерації академій природничих та гуманітарних наук (ALLEA),

яка покликана послідовно впроваджувати ідею про те, що академії, що працюють разом у Європі, – це більше, ніж сума її частин.

2. Діяльність та керівництво ALLEA

Першим секретарем ALLEA став Поль Жермен (фото 2). Більшість наукових праць цього видатного вченого було присвячено питанням аеродинаміки, магнітної гідродинаміки, динаміки плазми, надзвукових и навколозвукових течій і надзвукових ударних хвиль. Перше засідання було присвячено обговоренню теми «Дослідження в країнах Нової Європи»[8]. У 1994–1996 рр. було створено перші робочі групи ALLEA за темами: «Основні дослідження в суспільстві», «Дослідницька підготовка та вища освіта в Європі» та «Права інтелектуальної власності». Ці теми були і залишаються дуже важливими та актуальними і на сьогодні, і початок роботи на ними відбувся саме з ініціативи ALLEA.



Фото 2. Поль Жермен, французький вчений-математик, фізик і аерогідромеханік [9].

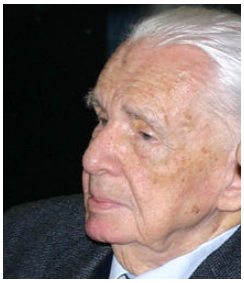


Фото 3. Домокос Косарі, угорський вчений-історик, письменник [10]

У 1996 р. було обрано другого президента ALLEA Домокоса Косарі, який на той час очолював Угорську академію наук, де і відбулася 4-та Генеральна Асамблея ALLEA.

Домокос Косарі був відомим угорським істориком і письменником, який у роки Другої світової війни виступав проти співробітництва режиму генерала Хорті з нацистською Німеччиною.

Упродовж 1996–1998 рр. проходило формулювання європейського консенсусу з питань науки. За кілька перших років діяльності ALLEA на європейському рівні став помітним значний вплив дорадчих заходів та дій, тому й було створено Дорадчу групу ALLEA (майбутня Рада ALLEA) та Робочу групу з питань досліджень та вищої освіти в Європі. Метою цих організацій було формування загальноєвропейського консенсусу з питань наукової політики на національному рівні. Серед його перших публікацій була доповідь «Академічна дослідницька кар'єра в Європі»[8].

У 1998 р. третім президентом ALLEA (1998–2000) став Герхард Готтшальк (фото 4), видатний німецький мікробіолог. ALLEA відсвяткував свою п'яту Генеральну Асамблею в Мюнхені в Баварській академії природничих і гуманітарних наук 26–27 березня 1998 р. Сам Герхард Готтшальк на той час був головою Спілки німецьких академій природничих і гуманітарних наук. Під його керівництвом було створено Робочу групу «Національні стратегії досліджень у малих європейських країнах» [8].

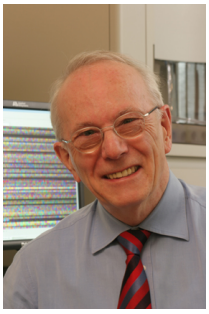


Фото 4. Герхард Готтшальк, відомий німецький мікробіолог



Фото 5. Пітер Дрент, видатний вчений, філософ і психолог

У 2000 р. першим статутним президентом ALLEA під час шостої Генеральної Асамблеї, що відбулася в Празі в Чеській академії наук, був обраний на трирічний термін (2000–2006 рр.) Пітер Дрент (KNAW) із Королівської голландської академії наук (фото 5). Вчений мав світове визнання як видатний філософ і психолог. У цей час ALLEA брала участь у формуванні шостої Рамкової програми ЄС із досліджень та інновацій, а також створила низку міжнародних партнерств та членств. Федерація стала членом-спостерігачем Європейського наукового фонду (ESF) та членом наукової ради на користь Європи (EASAC), яку було створено національними академіями держав-членів ЄС для цілеспрямованих консультацій щодо наукової політики.

У 2003 р. створено секретаріат ALLEA в Амстердамі за фінансової підтримки уряду Нідерландів та значної підтримки Королівської академії мистецтв і наук Нідерландів (KNAW), було створено офіс ALLEA в Голландській академії в Амстердамі, в якому працюють неповний робочий день директор та штатний секретар. Упродовж 2004–2005 рр. було проведено святкування 10-річчя ALLEA у 2004 р. у Брюсселі спільно з Королівською академією наук, літератури та образотворчого мистецтва Бельгії та Королівською фламандською академією науки та мистецтв Бельгії. Через десять років після свого заснування ALLEA став еталоном для консультацій з питань європейської наукової політики. Його діяльність було розширено новими робочими групами (Співпраця у європейській науці, науці та медіа). Його членство також було розширено до 47 членів із 38 країн. Поза Європою ALLEA працював над підвищенням голосу академій на міжнародних форумах, таких як Всесвітній науково-технічний форум у Кіото (2004) та Всесвітній науковий форум у Будапешті (2005). Серед інших тем було оприлюднено нові позиції щодо цілісності досліджень та сьомої рамкової програми ЄС із досліджень та інновацій.

П'ятим президентом ALLEA на Генеральній Асамблеї в Амстердамі 12–13 квітня 2006 р. (2006–2011 рр.) став Юрій Енгельбрехт, вчений-механік, віце-президент Естонської Академії наук (фото 6). Було введено також посаду віце-президента, яку отримав Ніко Манн (Британська академія) (фото 7). На цей час було переглянуто Статут з урахуванням двох основних рішень, завдяки яким ALLEA було перетворено в офіційно зареєстровану асоціацію (Vereniging) відповідно до голландського законодавства. Попереднього президента Пітера Дрента призначили почесним президентом ALLEA.



Фото 6. Юрій Енгельбрехт, естонський вчений-механік. Із 1994 по 2004 рр. був президентом Естонської академії наук [13].



Фото 7. Ніко Манн, британський вчений-лінгвіст, спеціаліст в галузі мови та літератури раннього модерну до 1830 р. [14]

2006–2008 рр. ALLEA знаходиться на шляху до консолідації Європейського дослідницького простору. У ці роки було створено нові робочі групи (оцінювання науки та наукова освіта), водночас Федерація

працювала з академіями-членами для вироблення політичних рекомендацій щодо Європейського дослідницького простору та створення Європейської дослідницької ради у 2007 р. ALLEA також стала платформою для сприяння регіональній співпраці з Південно-Східною Європою. З цією метою в Амстердамі в KNAW 18–19 жовтня 2007 р. було проведено конференцію «Нове регіональне співробітництво: Академії природничих та гуманітарних наук Південно-Східної Європи в європейському дослідницькому просторі».

2008–2009 рр. 15-та річниця ALLEA. Десяту Генеральну Асамблею провів Інститут Іспанії (Мадрид, 16–17 квітня 2008 р.). З цієї нагоди виконавчим директором ALLEA було призначено Рюдігера Кляйна (фото 8). Наступного року в Амстердамі відбулася Надзвичайна стратегічна нарада ALLEA з нагоди святкування 15-ї річниці роботи ALLEA та обговорення майбутнього ініціатив ALLEA.



Фото 8. Рюдігер Кляйн, німецький вчений-нейробіолог [15]



Фото 9. Гюнтер Сток, німецький вчений в галузі фізіології та нейрознавства [16]

2010 р. ознаменовано в історії ALLEA розвитком міждисциплінарних зв'язків. У цьому році було створено нову робочу групу на чолі з Британською академією для формування рекомендацій щодо включення соціальних та гуманітарних наук у європейські дослідження та сприяння розвитку міждисциплінарності. Постійний комітет із прав інтелектуальної власності оприлюднив кілька позицій щодо майбутньої патентної системи Європейського Союзу та патентування в галузі досліджень стовбурових клітин.

У 2011р. ALLEA та Європейський науковий фонд (ESF) оприлюднили Європейський кодекс поведінки щодо доброчесності досліджень. Попередню версію було представлено на Всесвітній конференції з цілісності досліджень у Сінгапурі роком раніше.

У 2012 році, а саме 11–12 квітня Гюнтер Сток (фото 9) був обраний шостим президентом ALLEA (2012–2018). Видатний вчений-фізіолог, він був президентом Союзу німецьких академій наук з 2008 по 2015 рік. Після чотиримісячного переходу з тимчасовим президентством (Стефан Лубі (фото 10), Словацька академія наук, президент; Марі Фланаган (фото 11), Королівська Ірландська академія, віце-президент) європейські академії узгодили нову стратегію та дорожню карту для ALLEA, яких було представлено Гюнтером Стоком (Союз німецьких академій природничих і гуманітарних наук). Шостим президентом ALLEA його було обрано в Римі на Генеральній Асамблеї, яку проводила Accademia Nazionale dei Lincei (11–12 квітня 2012 р.).

Червень 2012 р. Секретаріат ALLEA переїхав до Берліна. Під час Генеральної Асамблеї 2012 р. члени Академії схвалили переїзд Секретаріату до Берліна в приміщення Берлін-Бранденбурзької академії наук і гуманітарних наук (BBAW). Даніела Єзова (фото 12) (Словацька академія наук) та Ед Ноорт (фото 13) (KNAW) були призначені віце-президентами. Маттіас Йоганнсен

був призначений виконавчим директором. Створено робочу групу ALLEA з гуманітарних наук.

У 2013 році відбувся старт нового організаційного напрямку «Фокус на відкриту науку та інтелектуальну Європу». В цьому же році у Берліні в BBAW 29–30 квітня відбулася 14-та Генеральна Асамблея за темою «Управління великими масивами даних». А також було продовжено подальше обговорення нового напрямку ALLEA у таких питаннях, як цифрова програма та інтелектуальна Європа. У ці роки відбулися зустрічі з комісаром із питань порядку денного в галузі цифрових технологій Нілі Крос та генеральним директором ЄС із досліджень та інновацій Робертом-Яном Смітсом. ALLEA представив ініціативу «У пошуках інтелектуальної Європи» президенту Європейської Комісії Жозе Мануелу Баррозу.



Фото 10. Стефан Лубі, словацький вчений-фізик [17]



Фото 11. Марі Фланаган, ірландська вчена-історик [18]



Фото 12. Даніела Єзова, словацька вчена в галузі фармакології [18]

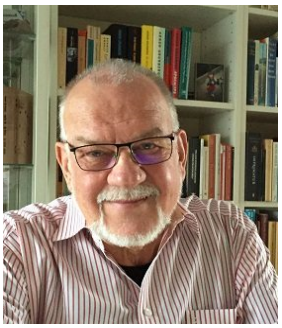


Фото 13. Ед Ноорт, нідерландський вчений в галузі археології [18]

9 квітня 2014 р. Федерація заснувала Премію мадам де Сталь за культурні надбання у розвитку людської цивілізації. Її присуджують видатним вченим та інтелектуалам, чия робота являє собою вагомий внесок у культурні цінності Європи та в ідею європейської інтеграції, сприяючи тим самим та зміцнюючи розуміння Європи як багатогранної, інтелектуальної, відкритої та яскравої. Мета цієї премії також у намаганні підкреслити важливість та цінність видатної наукової та інтелектуальної діяльності для просування європейського проекту та наших спільних цінностей [19]. Першим номінантом Премії мадам де Сталь стала робота історика Луїзи Пассеріні, в якій зроблено новий акцент на діяльності, що оточує поняття культурної та інтелектуальної Європи поза політичними межами Європейського Союзу. Вона викладала та проводила дослідження у багатьох різних університетах різних країн Європи та інших континентів (Африка, Австралія, США).

Адже Європа примітна тим, що її визначення та географічні межі змінювалися упродовж століть, проте завжди існувало своєрідне постійне розуміння європейської культури, що корениться у властивій їй відкритості, підтриманій динамічним та енергійним інтелектуалізмом. У той час, коли культурному розмаїттю Європи все більше загрожує скептицизм, екстремізм та нестабільність, зазначена премія нагадує нам про цю глибоко вкорінену та шановану характеристику Європи.

Премію їй вручив президент Європейської Комісії Жозе Мануел Баррозу на церемонії нагородження в Брюсселі в Палаці Академії. Присутність високопосадовців Європейської Комісії на відповідних церемоніях нагородження продемонструвала важливість цієї премії для європейської політики, суспільства та широкого наукового співтовариства.

На жаль, інформація НАН України про оголошення Всеєвропейської федерації академій наук (ALLEA) щодо початку процедури висунення номінантів на здобуття Премії мадам де Сталь Всеєвропейської федерації академій наук (ALLEA) у галузі культурних надбань 2021 року (термін подання пропозицій стосовно кандидатур – до 21 березня) залишилася незатребуваною для українських учених (сайт НАНУ).

24–25 квітня 2014 р. ALLEA відсвяткувала своє 20-річчя в Осло в Норвезькій академії наук під знаком «Сприяння дослідникам на початку кар'єри: потреби в підготовці нового покоління». З цієї нагоди президент Європейської наукової ради (ERC) Жан-П'єр Бургіньйон (фото 14) виступив з промовою та вітальним словом.

26 березня 2015 відбулося переосмислення системи наукових консультацій Європейської Комісії та зроблено основні кроки у напрямку зі творення нової системи наукових консультацій на європейському рівні. ALLEA провела зустріч між Academia Europaea, EASAC, Euro-CASE, FEAM та ALLEA. Мережі європейських академій підписали Меморандум про взаєморозуміння, який було передано Генеральному директору з досліджень та інновацій Роберту-Яну Смітсу (фото 15). У квітні цього ж року під час Генеральної асамблеї ALLEA 2015 року, яку організувала Академія наук у Лісабоні 23–24 квітня, відбулося вручення нової премії мадам де Сталь, яку отримала політологиня Хелен Уоллес (Британська академія). Нагороду вручив європейський комісар із досліджень, науки та інновацій Карлос Моедас (фото 16). Із цього приводу К. Моедас оголосив про інтеграцію європейських академій як фундаментальну частину нового Механізму наукових консультацій (SAM). На цьому засіданні Гюнтер Сток (фото 9) був одноголосно переобраний на другий термін президентом ALLEA. Також були перепризначені обидва віце-президенти Даніела Єзова та Ед Ноорт (фото 12, 13).



Фото 14. Жан-П'єр Бургіньйон, вчений-математик, президент Європейської наукової ради [20]



Фото 15. Роберт-Ян Смітс, Генеральний директор із досліджень та інновацій Європейської комісії [21]



Фото 16. Карлос Моедас, європейський комісар із досліджень, науки та інновацій, інженер та бізнесмен [22]



Фото 17. Антоніо Лопрієно, сьомий президент ALLEA, вчений-єгиптолог [23]

13 грудня 2016 р. ALLEA спільно з іншими європейськими академічними мережами було здійснено запуск програми SAPEA (Наукові поради щодо політики європейських академій). Ініціативу було розроблено як невід'ємну частину Механізму наукових консультацій Європейської Комісії поряд із Групою головних наукових радників (GCSA). Тоді президента ALLEA Гюнтера Стока було обрано головою правління SAPEA (2016–2017).

24 березня 2017 р. було переглянуто видання Європейського кодексу поведінки щодо цілісності досліджень. ALLEA опублікувало доопрацьоване видання цього кодексу та надало його європейському комісарові з досліджень, науки та інновацій Карлосу Моедасу в Брюсселі. Доопрацьований Кодекс став довідковим документом у Типовій угоді про гранти під назвою «Горизонт» (Horizon 2020) на цілісність досліджень. Документ перекладено більшістю європейських мов, щоб допомогти його впровадженню в національну дослідницьку політику країн, що беруть участь у програмі «Горизонт». 16 травня 2017 р. голова Суду Європейського Союзу Коен Ленаертс отримав Премію мадам де Сталь на Генеральної асамблеї ALLEA 2017 року, яка була частиною спільної конференції ALLEA-Academia Europaea «Сталість та стійкість» в Угорській академії наук у Будапешті. Тоді ж було запропоновано кандидатуру нового, сьомого президента академій-членів ALLEA Антоніо Лопрієно (Швейцарські академії мистецтв і наук) (фото 17), який і досі є чинним президентом. Отже, з травня 2018 року президентом ALLEA є Антоніо Лопрієно, швейцарсько-італійський єгиптолог і професор історії. Свій талант не лише науковця, а й визначного організатора він підтвердив на посту президента Конференції ректорів швейцарських університетів (CRUS) із 2008 по 2015 рр.

Сьомий президент Лопрієно зайняв свою посаду під час наступної Генеральної Асамблеї Болгарської академії наук у Софії в травні 2018 року, після закінчення другого терміну президента ALLEA Гюнтера Стока.

У вересні цього ж року було обрано нового президента та засновано нову робочу групу з питань правди, довіри та досвіду співголовою, баронесою О'Ніл із Бенгарве (Британська академія та Королівське товариство) та Еда Ноорта (KNAW).

У відповідь на різні політичні порушення в наукових колах Угорщини в 2017–2018 рр. ALLEA відверто висловила свою підтримку академічній свободі установ – членів федерації. Завдяки заявам, відкритим листам та інтерв'ю у ЗМІ ALLEA прагнула підвищити голос європейських академій щодо забезпечення більш сильного захисту автономії наукових установ. У 2018 р. у Софії та в Берліні обрано нову Раду ALLEA: голова ALLEA – Антоніо Лопрієно, віце-президенти нової Ради у Берліні: Юбер Бокен (фото 18) (Фламандська академія мистецтв і наук), Грем Кей (фото 19) (Королівське товариство Единбурга) та Кріста Варантола (фото 20) (Рада фінських академій).

1–2 листопада цього ж року на загальноєвропейській конференції «Процвітання суспільства з цифровими технологіями» в Бакінгемширі (Великобританія), яку провела ALLEA спільно з Королівським товариством, було розглянуто проблеми, пов'язані з використанням новітніх цифрових технологій, та обговорено потенційні ком-

проміси, пов'язані з таким використанням у різних секторах суспільства.

24 січня 2019 р. ALLEA та аналітичний центр Re-Imagine Europa, який було створено спільно з Академією природничих і гуманітарних наук Берліна-Бранденбурга та відкритий колишнім президентом Франції Валері Жискар д'Естеном та європейським комісаром із цифрової економіки Марією Габріель, організували міжнародний форум «Демократія в цифровому суспільстві». На цьому заході ALLEA представила роботу своєї робочої групи «Правда, довіра та досвід». 8–9 травня 2019 р. ALLEA святкує своє 25-річчя у Берні, яке проводять швейцарські академії мистецтв і наук. Захід включає церемонію нагородження Премією мадам де Сталь і лауреатом 2019 року стала Маріанна Маццукато (Університетський коледж Лондона) та науковий симпозіум «Наука та суспільство в сучасній Європі».



Фото 18. Юбер Бокен, почесний президент Королівської фламандської академії Бельгії з питань науки та мистецтв, вчений у галузі права (зобов'язальне право, порівняльне право та екологічне право) [24]



Фото 19. Грем Кей, вчений у галузі середньовічної англійської мови та літератури, цифрового редагування, середньовічної драми, шотландської мови [25]



Фото 20. Кріста Варантола, вчений-лінгвіст у галузі сучасної англійської мови [26]

3. Джерела фінансування та місце знаходження

ALLEA отримує своє фінансування за рахунок щорічних внесків академій, що входять до її складу, і залишається повністю незалежною від політичних, релігійних, комерційних чи ідеологічних інтересів. Секретаріат ALLEA знаходиться в приміщенні Берлін-Бранденбурзької академії природничих і гуманітарних наук у Берліні.

4. Академії – члени ALLEA

ALLEA об'єднує понад 50 академій з понад 40 країн регіону Ради Європи, в тому числі майже з усіх держав-членів ЄС (фото 21). Академії-члени є органами самоврядування видатних вчених, які презентують усі галузі природничих, соціальних та гуманітарних наук. Вони містять унікальний людський ресурс інтелектуальної досконалості, досвід та мультидисциплінарні знання, спрямовані на розвиток науки в Європі та світі.



Фото 21. Представники академій – членів ALLEA під час 25-ї річниці, організованої Швейцарськими академіями мистецтв і наук у Берні 9 травня 2019 року. Автор: Ерік Шмід [1].

Таблиця 1. Перелік Європейських академій наук – членів ALLEA

Назва та герб академії	**Назва та герб академії**
Академія наук Албанії	Академія наук Вірменії
Австрійська академія наук	Національна академія наук Білорусі

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2021

Продовження таблиці 1

Назва та герб академії	Назва та герб академії
Королівська академія наук, літератури та мистецтв Бельгії	Королівська академія голландської мови та літератури
Королівська фламандська академія Бельгії наук та мистецтв	Академія наук і мистецтв Боснії та Герцеговини
Болгарська академія наук	Хорватська академія наук і мистецтв
Кіпрська академія наук, літератури та мистецтв	Чеська академія наук
Вчене товариство Чеської Республіки	Королівська данська академія наук та літератури

Продовження таблиці 1

Назва та герб академії	Назва та герб академії
Естонська академія наук 	Рада фінських академій 
Грузинська національна академія наук 	Німецька національна академія наук Леопольдіна 
Союз німецьких академій природничих і гуманітарних наук (Академія наук і літератури, Майнц, Берлін-Бранденбурзька академія природничих і гуманітарних наук, Баварська академія природничих і гуманітарних наук, Академія наук Геттінгена, Академія природничих та і гуманітарних наук у Гамбурзі, Саксонська академія наук у Лейпцигу, Академія природничих і гуманітарних наук Гейдельберга) 	Мала академія наук Німеччини 
Афінська академія 	Угорська академія наук 
Королівська ірландська академія 	Ізраїльська академія природничих і гуманітарних наук 

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2021

Продовження таблиці 1

Назва та герб академії	Назва та герб академії
Національна Академія ім. Лінчі (Італія) ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI	Інститут наук, літератури та мистецтв Венето (Італія) IstitutoVeneto diScienzeLettere edArti
Академія наук Турина (Італія) ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO	Академія наук та мистецтв Косово AKADEMIA E SHKENCAVE DHE E ARTEVE E KOSOVËS ACADEMIA SCIENTIARUM ET ARTIUM KOSOVIENSIS PRISHTINË 1975
Латвійська академія наук ACADEMIA SCIENTIARUM LATVIENSIS	Литовська академія наук ACADEMIA SCIENTIARUM LITHUANIAE
Академія наук Молдови ACADEMIA DE STIINTE A MOLDOVEI	Чорногорська академія наук і мистецтв MASA Montenegrin Academy of Sciences and Arts
Королівська академія мистецтв і наук Нідерландів KONINKLIJKE NEDERLANDSE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN	Академія наук і мистецтв Македонії МАКЕДОНСКА АКАДЕМИЈА НА НАУКИТЕ И УМЕТНОСТИТЕ СКОПЈЕ

Продовження таблиці 1

Назва та герб академії	**Назва та герб академії**
Норвезька академія наук та літератури	Королівське норвезьке товариство наук і літератури
Польська академія наук	Польська академія мистецтв та наук
Академія наук Лісабона	Румунська академія
Російська академія наук (асоційований член)	Сербська академія наук і мистецтв
Словацька академія наук і мистецтв	Словенська академія наук і мистецтв

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2021

Продовження таблиці 1

Назва та герб академії	Назва та герб академії
Іспанська королівська академія наук	Королівська академія наук і мистецтв Барселони
Інститут каталонських досліджень	Королівська шведська академія наук
Швейцарські академії мистецтв і наук	Турецька академія наук
Національна академія наук України	Академія наук (Білім Академісі) (Туреччина)
Британська академія	Вчене товариство Уельсу
Королівське товариство	Королівське товариство Единбурга

Усі ці Академії є органами самоврядування видатних учених, що беруть участь у всіх сферах наукового дослідження. Вони містять унікальний людський ресурс інтелектуальної досконалості, досвід та мультидисциплінарні знання, спрямовані на розвиток науки та наукових знань у Європі та світі.

5. Робочі групи ALLEA

Основою наукової роботи ALLEA є її робочі групи. Робочі групи ALLEA – це дорадчі органи, які займаються конкретними питаннями та надають поради та вказівки з питань, що стосуються науки, управління наукою та наукової політики на європейському рівні. Їхня діяльність та послуги можуть варіюватися від консультування осіб, що приймають рішення, до широкої громадськості для створення меморандумів, заяв, позиційних документів або звітів, опублікованих під егідою ALLEA.

ALLEA, спільно з чотирма іншими європейськими академічними мережами, є частиною проекту, який фінансує ЄС SAPEA (Наукові поради щодо політики європейських академій), об'єднуючи знання та досвід співробітників із понад 100 академій по всій Європі. SAPEA надає міждисциплінарні, незалежні та засновані на фактичних даних наукові консультації з питань політики Європейській Комісії та європейській громадськості в контексті Механізму наукових консультацій Європейської Комісії. [1].

6. Цінності та бачення місця науки

В основі роботи ALLEA лежить міцний зв'язок з культурною, науковою та гуманістичною традицією європейського Просвітництва, яка очолювала концепції людської гідності, свободи, демократії, рівності, верховенства права та прав людини. У гармонії з цими цінностями ALLEA прагне внести свій внесок у безмежну та універсальну науку і виходить за межі національних та дисциплінарних меж. Незалежно від політичних, релігійних чи комерційних інтересів ALLEA прагне сприяти та захищати досконалість у наукових дослідженнях, водночас забезпечуючи високі етичні стандарти та академічну свободу всіх, хто бере участь у науковому процесі.

Місія ALLEA полягає у трьох основних сферах:

- обслуговування європейських академій та посилення ролі науки в суспільстві;
- забезпечення надійного джерела знань для політиків та широкої громадськості;
- формування базових умов для науки та досліджень у Європі.

7. Сучасні стратегічні пріоритети

Соціальне та політичне середовище, в якому здійснюється наука, постійно розвивається, і вчені повинні часто пристосовуватися до нових ситуацій. У відповідь на виклики, що виникають, та на використання нових можливостей ALLEA прийняла стратегічні пріоритети на 2019–2024 роки. Ці пріоритети складають основу діяльності ALLEA на найближчі роки і викладаються в рамках 7 стратегічних цілей:

1. *Обслуговування академій та сприяння співпраці*

Надати академіям-членам способи залучення та вигоди від діяльності ALLEA, сприяння міжакадемічному обміну та гармонізації співпраці між європейськими мережами академій. Підтримувати акаде-

мії-члени у їхніх зусиллях щодо досягнення європейських та міжнародних показників у галузі наукової досконалості, надаючи рекомендації щодо найкращих практик. Активно залучати академії, науковців до публічного дискурсу, зокрема щодо цінностей, ідентичності та майбутнього Європи.

2. *Покращення рамкових умов для науки та досліджень*

Сформувати європейську науково-дослідну політику, особливо ERA та рамкові програми досліджень ЄС, сприяти різноманітним механізмам широкого розповсюдження та доступу до досліджень за допомогою відкритої науки. Стимулювати та сприяти вдосконаленню, мультидисциплінарності, мобільності, міжнародній співпраці та впливу на благо суспільства та посилення економічного зростання. Сприяти науковій роботі та співпраці, вшановувати європейські цінності, інтеграцію та ідентичність.

3. *Надання незалежних наукових консультацій для політиків та суспільства*

Запропонувати шляхи для європейських академій з метою надання своєчасних, незалежних та міждисциплінарних наукових консультацій політикам. Залучити академії до Механізму наукових консультацій Європейської Комісії через проект SAPEA. Дозволити академіям вводити ідеї в дискусії щодо наукової політики на європейському та міжнародному рівнях та розробляти найкращі практики для академій, брати участь у публічних дебатах та взаємодіяти з відповідними зацікавленими сторонами в галузі політики та засобів масової інформації.

4. *Сприяння належній дослідницькій практиці*

Консультувати та працювати з європейськими установами та іншими зацікавленими сторонами щодо передового досвіду в галузі етики та доброчесності досліджень. Заохочувати та забезпечувати високі етичні стандарти в науці та дослідженнях, оцінці досліджень, а також у спілкуванні та розповсюдженні науки. Надання вказівок щодо запобігання неправомірній поведінці дослідників та можливості дослідникам слідувати найкращій практиці, зокрема через Європейський кодекс поведінки щодо доброчесності досліджень.

5. *Захист академічної свободи та надійної науки*

Прагнути захистити академічну свободу та автономію науки та досліджень. Надавати допомогу та поради академіям у складних обставинах та публічно висловлюватися за незалежність та самоврядування наукових установ. Сприяти довірі громадськості до науки та наукових міркувань у публічному дискурсі та сприяти дискусіям стосовно істини, довіри та досвіду, активно протистояти дезінформації там, де це необхідно.

6. *Посилення різноманітності та інклюзивності*

Працювати у напрямку всебічного, різноманітного та комфортного наукового середовища, яке дозволяє вченим, незалежно від їхнього походження та особистості, досягти максимуму своїх здібностей. Налагодити співпрацю з дослідниками на початковій стадії та працювати з організаціями з інших секторів із питань, що становлять спільний інтерес. Пропагувати різноманітні культурні, наукові та гуманістичні традиції Європи всебічно та зміцнювати розуміння Європи як багатогранної, інтелектуальної, відкритої та яскравої.

7. *Мислити та діяти глобально.*

Сприяти науці як світовому та безмежному суспільному благу, залучаючи до європейської та світової наукової дипломатії, де це доречно. Представляти інтереси академій у Європі та світі, розширюючи вплив та видимість ALLEA на глобальному інтерфейсі наука – політика – суспільство та в засобах масової інформації. Шукати тіснішої співпраці з міжнародними організаціями-однодумцями, в тому числі із системою ООН, а також із регіональними асоціаціями академій та мережами.

Висновки

Розглядаючи історію розвитку та діяльність Європейської федерації академій природничих і гуманітарних наук із 1992 р., можна впевнено стверджувати, що за ці часи вона стала потужною соціальною та економічною силою, яка впливає не тільки на розвиток європейської науки, а й на процеси у суспільстві. Останніми роками цей вплив стає ще потужнішим завдяки зсуву ідеології організації в гуманітарну область, яка передбачає посилення впливу саме на суспільство та його розвиток. Враховуючи проект SAPEA та те, що ця організація є однією з чотирьох європейських наукових об'єднань, доволі прозоро можна спостерігати й великий вплив на політичні процеси. Таким чином, за майже 30 років свого існування Європейська федерація академій природничих і гуманітарних наук перетворилася в потужний механізм управління Європейською політикою.

THE EUROPEAN FEDERATION OF ACADEMIES OF SCIENCES AND HUMANITIES (ALLEA)

Pershina K.D.[1], Perynska N.I.[1]

[1]V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, 32/34, Akad. Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine

The history of creation, development, and activity of the European Federation of Academies of Sciences and Humanities (ALLEA) is given in the review. The initial main goal of this organization was to promote cooperation in research between Eastern and Western Europe after the end of the Cold War, to create a legal basis for cooperation between scientists for cross-border cooperation between European academies, which eventually became a powerful system that changes world science. During its existence since 1992, the European Federation of Academies of Natural Sciences and Humanities has become a powerful scientific, social, and economic force that impacts not only the development of European science but also the processes in society. The shift of the ideology of the organization in the humanitarian field strengthening such impact, and provides for full interaction with society. Recent projects by ALLEA, one of the four European scientific associations, are closely linked to legislative action, the development of public confidence in science, and scientific experience. Recently, the confrontation of misinformation, which is the main factor in the violation of basic democratic values, to which the federation pays special attention. ALLEA's current strategic priorities focus on ethical values, which are the basis for building a common European research policy.

And the SAPEA project has established another mechanism to combat violations of European values and democratic principles not only in science but also in politics.

Key words: science, democracy, academy, research policy, cooperation

ЛІТЕРАТУРА

1. *"About ALLEA". www.allea.org. Retrieved 2018-01-22.*
2. *В. А. Манжола*. Балансування на межі війни / 1956 // Українська дипломатична енциклопедія: у 2-х т. / Редкол.: Л. В. Губерський (голова) та ін. К: Знання України, 2004. Т.1. 760 с. ISBN 966-316-039-X,
3. Robert J. McMahon, *The Cold War: A Very Short Introduction*, Oxford University Press, 2003. 200 pp.
4. Холодна війна // Юридична енциклопедія : [у 6 т.] / ред. кол. Ю. С. Шемшученко (відп. ред.) [та ін.]. К. : Українська енциклопедія ім. М. П. Бажана, 2004. Т. 6 : Т – Я. 768 с. ISBN 966-7492-06-0.
5. *М. Л. Миронова*. Єдиний європейський акт // Українська дипломатична енциклопедія: у 2-х т. / Редкол.: Л. В. Губерський (голова) та ін. К.: Знання України, 2004. Т. 1. 760 с. ISBN 966-316-039-X
6. "Single European Act". *Official Journal of the European Communities*. **L** (169): 2. 29 June 1987. Retrieved 18 September 2020.
7. https://europa.eu/european-union/about-eu/history_en
8. https://allea.org/wp-content/uploads/2019/06/ALLEA_Annual_Report.pdf
9. https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul_Germain
10. https://360wiki.ru/wiki/Domokos_Kos%C3%A1ry
11. http://wwwuser.gwdg.de/~ggottsc/f_content.html
12. https://www.ae-info.org/ae/Member/Drenth_Pieter
13. https://en.wikipedia.org/wiki/J%C3%BCri_Engelbrecht
14. https://www.thebritishacademy.ac.uk/fellows/nico-mann-FBA/
15. https://www.neuro.mpg.de/klein
16. https://reimagine-europa.eu/bio/gunter-stock
17. https://www.vedatechnika.sk/SK/enoviny/RozhovoryReportaze/Stranky/S-Luby-Potrebujeme-viac-prerazit-v-medzinarodnej-prestizi-vedy.aspx
18. https://allea.org/presidency-board/past-presidencies/
19. https://allea.org/about-the-madame-de-stael-prize/
20. https://erc.europa.eu/erc_member/jean-pierre-bourguignon
21. https://www.wilsoncenter.org/person/robert-jan-smits
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Carlos_Moedas
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Antonio_Loprieno
24. https://bond.edu.au/intl/profile/hubert-bocken
25. https://simple.wikipedia.org/wiki/Graham_Douglas_Caie
26. https://www.ewora.org/krista-varantola

REFERENCES

1. *"About ALLEA". www.allea.org. Retrieved 2018-01-22.*
2. Manzhola V. A. Balansuvannia na mezhi viiny. 1956 // Ukrainska dyplomatychna

entsyklopediia: U 2-kh t. /Redkol.: L. V. Huberskyi (holova) ta in. K: Znannia Ukrainy, 2004. T.1 760 p. ISBN 966-316-039-X. (in Ukrainian).
3. Robert J. McMahon. *The Cold War: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, 2003. 200 p.
4. Kholodna viina // Yurydychna entsyklopediia : [u 6 t.] / red. kol. Yu. S. Shemshuchenko (vidp. red.) [ta in.]. K.: Ukrainska entsyklopediia im. M. P. Bazhana, 2004. T. 6: T – Ya. 768 p. ISBN 966-7492-06-0. (in Ukrainian).
5. Myronova M. L. Yedynyi yevropeiskyi akt // Ukrainska dyplomatychna entsyklopediia: u 2-kh t. / Redkol.: L. V. Huberskyi (holova) ta in. K.: Znannia Ukrainy, 2004. T. 1. 760 p. ISBN 966-316-039-X (in Ukrainian).
6. "Single European Act". *Official Journal of the European Communities*. **L** (169): 2. 29 June 1987. Retrieved 18 September 2020.
7. https://europa.eu/european-union/about-eu/history_en
8. https://allea.org/wp-content/uploads/2019/06/ALLEA_Annual_Report.pdf
9. https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul_Germain
10. https://360wiki.ru/wiki/Domokos_Kos%C3%A1ry
11. http://wwwuser.gwdg.de/~ggottsc/f_content.html
12. https://www.ae-info.org/ae/Member/Drenth_Pieter
13. https://en.wikipedia.org/wiki/J%C3%BCri_Engelbrecht
14. https://www.thebritishacademy.ac.uk/fellows/nico-mann-FBA/
15. https://www.neuro.mpg.de/klein
16. https://reimagine-europa.eu/bio/gunter-stock
17. https://www.vedatechnika.sk/SK/enoviny/RozhovoryReportaze/Stranky/S-Luby-Potrebujeme-viac-prerazit-v-medzinarodnej-prestizi-vedy.aspx
18. https://allea.org/presidency-board/past-presidencies/
19. https://allea.org/about-the-madame-de-stael-prize/
20. https://erc.europa.eu/erc_member/jean-pierre-bourguignon
21. https://www.wilsoncenter.org/person/robert-jan-smits
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Carlos_Moedas
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Antonio_Loprieno
24. https://bond.edu.au/intl/profile/hubert-bocken
25. https://simple.wikipedia.org/wiki/Graham_Douglas_Caie
26. https://www.ewora.org/krista-varantola

Стаття надійшла 07.05.2021.

Колектив науковців Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського і в тому числі редакція «Українського хімічного журналу» вітають видатних вчених нашої країни, директора нашого інституту і водночас головного редактора нашого журналу ПЕХНЬО ВАСИЛЯ ІВАНОВИЧА і його першого заступника ГЛАДИШЕВСЬКОГО РОМАНА ЄВГЕНОВИЧА з обранням до складу дійсних членів (академіків) Національної академії наук України. Ця визначна подія сталася 26 травня 2021 року під час сесії Загальних зборів НАН України.

Сподіваємося, що визнання державою наукових досягнень очільників нашого журналу стане додатковим і вагомим аргументом на користь визнання заслуг нашого «Українського хімічного журналу» у популяризації досягнень української хімічної науки як в Україні, так і за її межами.



Василь Іванович Пехньо, лауреат Державної премії України, заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, завідувач відділу комплексних сполук, директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

В. І. Пехньо – вчений в галузі неорганічної хімії.



Роман Євгенович Гладишевський, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка

Р. Є. Гладишевський – вчений у галузі кристалохімії неорганічних сполук.