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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 5
Том 88 / Vol. 88
2022
https://ucj.org.ua

UKRAINIAN CHEMISTRY JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Н. Б. Іваха, О. С. Бережницька, О. О. Роговцов, С. Смола, О. К. Трунова
ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ
НА ОСНОВІ β-ДИКЕТОНАТІВ Yb(III) 3

В. О. Смокал, О. Г. Харченко, О. Ю. Колендо
СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ
СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ 15

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

М. В. Мороз, П. Ю. Демченко, М. В. Прохоренко, Л. В. Соляк,
С. В. Прохоренко, О. В. Решетняк
ТЕРМОДИНАМІЧНО СТАБІЛЬНІ ФАЗИ СИСТЕМИ Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6
ЗА T<600 K ТА ЇХНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ. 25

Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько
СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ НЕКАРБОНІЗОВАНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ 37

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

N. Ivakha, O. Berezhnytska, O. Rohovtsov, S. Smola, O. Trunova
INVESTIGATION OF NEW POLYMER COMPLEXES BASED
ON Yb(III) β-DIKETONATES 3

V. O. Smokal, O.G. Kharchenko, O. Yu. Kolendo
SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEW STYRYLQUINOLINE-
CONTAINING POLYMERS. 15

PHYSICAL CHEMISTRY

M.V. Moroz, P.Yu. Demchenko, M.V. Prokhorenko, L.V. Soliak,
S.V. Prokhorenko, O.V. Reshetnyak
THERMODYNAMICALLY STABLE PHASES OF THE Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6 SYSTEM
AT T<600 K AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES 25

Y. Kolomiiets, Yu. Dzyazko
SORBENTS BASED ON NON-CARBONIZED VEGETABLE RAW MATERIALS 37

УДК 546.650+547.1'13+541.64+543.426 doi: 10.33609/2708-129X.88.05.2022.3-14

INVESTIGATION OF NEW POLYMER COMPLEXES BASED ON Yb(III) β-DIKETONATES

N. Ivakha[1,2]*, O. Berezhnytska[1,2], O. Rohovtsov[1], S. Smola[3], O. Trunova[1]

[1] V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin ave., Kyiv, 03142, Ukraine
[2] National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Peremohy ave., 37, 03056 Kyiv, Ukraine
[3] A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NASU, 86, Lustdorf road, Odessa, 65000, Ukraine
e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

The metal polymers based on mono- and heteroligand β-diketonate complexes of Yb(III) with 2,7-dimethyl-octen-1-dione-3,5, 2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3, 5 and with phenanthroline was synthesized. It has been defined that the coordination environment of the central ion remains unchanged during radical polymerization. The shape and position of the bands in the electronic absorption spectra are similar to the corresponding monomeric β-diketonate metal complexes, and slight shifts indicate deformation of the elementary unit of the metal polymer during the formation of the polymer chain. It is shown that the polymerization process lead to an increasing in the thermal stability of polymer complexes in comparison with monomeric analogues. An increase in the emission of metal polymers in comparison with monomeric complexes was established by the method of luminescent spectroscopy, which is due to energy, steric, and structural-mechanical factors.

Keywords: unsaturated β-diketones, complexes, ytterbium, polymerization, luminescence.

INTRODUCTION. In the modern world, it is difficult to overestimate the role of polymeric materials in industrial production and it is almost impossible to find industries where they are not used. However, the requirements for the characteristics of such materials are constantly growing, so the efforts of many scientists are aimed at searching for and developing polymer compounds with fundamentally new or improved physical and chemical properties (thermal, conductive, magnetic, luminescent, etc.).

In this regard, directions for obtaining composite, hybrid materials, as well as organometallic compounds with improved characteristics are developing at an ultrafast pace

[1–5]. Common to these areas is that due to the combination of components of different nature in the compounds (as a rule, organic and inorganic parts), there is a significant improvement in the final characteristics of the synthesized materials due to the synergistic effect. This makes it possible to obtain a large number of new compounds, varying both their qualitative and quantitative composition over a wide range, depending on the requirements for such products.

The synthesis of organometallic compounds has been the most important direction in coordination chemistry for several decades. If ligands with a double bond, which can enter into polymerization reactions, are used as initial components, then this is also one of the ways to obtain polymeric materials [6, 7]. It is important to note that with this method of synthesis, all units will be interconnected by strong covalent bonds (unlike supramolecular compounds), which will make it possible to evenly distribute the metal over the polymer matrix and expect an improvement in the performance of such a material.

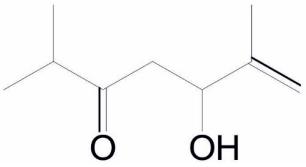
Metal complexes acting as monomers during polymerization should have high thermal stability, solubility, and stability in organic solvents. In this regard, unsaturated β-diketonate complexes with metals of various nature (both 3d and 4f metals) are promising, on the basis of which both metal polymers and copolymers with predictable functional characteristics can be synthesized.

The most demanded today are materials with luminescent properties [8–10]. It is known that lanthanides often act as active centers in such compounds, which can emit both in the visible (Eu, Sm, Tb) and infrared (Nd, Er, Yb) regions. It is the last group that is of the greatest interest, since it is the least studied, however, interest in such developments is constantly growing given their prospects in production (as components in optoelectronics, for the protection of securities, in the medical industry, etc.) [11–13].

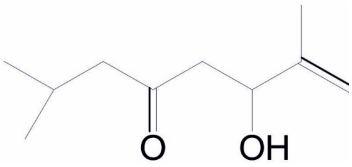
Since the use of monomeric luminescent materials is limited by a number of disadvantages (insufficient thermal stability, susceptibility to aggregation, difficulty in obtaining film materials), the synthesis and preparation of polymer compounds based on them seems even more reasonable, since it makes it possible to overcome them, and sometimes (for example, in the case of obtaining copolymers) also significantly reduce the cost of the process, without losing useful properties. In addition, an effective approach in the development of lanthanide-based luminescent compounds is the preparation of mixed-ligand β-diketonate systems, which becomes possible due to the high coordination capacity of the Ln(III) atom [14, 15].

Therefore, the purpose of this work is to obtain and study the physicochemical characteristics of new polymer compounds based on monomeric ytterbium β-diketonate complexes ($Yb(dmhpd)_3 \cdot 2H_2O$, $Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen$, $Yb(dmod)_3 \cdot 2H_2O$, $Yb(dmod)_3 \cdot Phen$) as precursors of efficient luminescent materials.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. In the work, homopolymerization of the synthesized Yb(III) β-diketonate complexes was carried out by a radical mechanism according to the method [16]. Mono- and mixed-ligand complexes of Yb(I-II) with 2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5 and 2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5 were used as starting materials (Fig. 1) . The synthesis of complexes is described in [17].



2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5 (Hdmhpd)



2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5 (Hdmod)

Figure 1. – Structure formulas and names of β-diketonate ligands.

Since the polymerization of β-diketonates of lanthanides occurs according to the same mechanism as the polymerization of vinyl monomers, azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as the initiator of radical polymerization, and the polymerization temperature was 80°C.

The synthesized compounds were investigated by IR spectroscopy, diffuse reflectance spectra (DRS), thermogravimetry and luminescence analysis.

IR spectra were recorded on a Specord M80 spectrometer in the region of 400–4000 cm-1 in KBr tablets.

Diffuse reflectance spectra in the range of 300–1100 nm were recorded on a Shimadzu UV-3600 UV-VIS-IR spectrophotometer.

The hydrate composition of the synthesized compounds and their thermal stability were determined by the DTA method. Thermograms were recorded on a Q-1500 °D derivatograph of the F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey system in the temperature range of 20–500 °C with a heating rate of 5°C/min in a platinum crucible in the presence of a carrier (anhydrous Al_2O_3). The excitation and luminescence spectra of solid complexes were recorded on a Fluorolog FL 3–22 spectrofluorimeter, Horiba Jobin Yvon (Xe-lamp 450 W) using an OS 11 filter, followed by their correction taking into account the radiation distribution of the xenon lamp and the sensitivity of the photomultiplier. An InGaAs photoresistor (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, USA, (cooled to liquid nitrogen temperature) was used as a radiation detector for the IR region.

In order to determine the method of coordination of ligands to the metal ion during the polymerization of Yb(III) complexes, studies were carried out by the method of IR spectroscopy. The results of the study of IR spectra are presented in Table 1, where, taking into account the literature data, the vibration bands were assigned [18].

Table 1. – Assignment of oscillation frequencies in IR spectra.

compound	ν(Ln–O) + $\delta_{ch.ring}$	ν(Ln–N)	ν_{as} (C---C)	ν_s (C---O)	ν (C=O)	ν (C=C)
$[Yb(dmhpd)_3]_n$	419, 426, 484, 511	–	1537	1578	–	1659w
$[Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n$	417, 429, 475, 515	468	1535	1577	–	1653w
$[Yb(dmod)_3]_n$	421, 435, 481, 511	–	1542	1581	–	166w
$[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$	419, 439, 474, 518	465	1544	1584	–	1663w

The IR spectra of the investigated polymer compounds showed that the shape and position of the characteristic vibration bands are similar to those of the corresponding monomer complexes, i.e. they do not depend on the length of the hydrocarbon radical. The intensity of the bands is significantly lower, which is due to the increase in molecular weight and indirectly indicates the formation of a polymer structure. The C-O and C-C vibration bands undergo only a slight shift to the low-frequency region, but their position clearly indicates the bidentate-cyclic coordination of β-diketonate ligands to ytterbium [19]. It should be noted that the vibration band corresponding to the C=C double bond almost completely disappears in the case of polymer samples, which also indicates the polymerization of complexes. The presence of insignificant shoulders in this range indicates the remains of terminal double bonds in polymer molecules. Oscillation bands observed for the studied samples in the region of 400–600 cm-1 indicate the presence of a metal-oxygen bond. Thus, confirming the invariance of the structure of the elementary links of the polymer molecule. It is difficult to draw conclusions about changes in the Yb-O bond based on the IR spectra, since in this range the sum of fluctuations of both the M-O bond and deformational vibrations of the chelate ring is observed [18]. However, it should be noted that these bands are more ordered in the case of polymer monoligand complexes compared to their monomer counterparts, which may be due to a more strong structure of the polymer chain.

For polymers obtained on the basis of mixed ligand complexes, in addition to the above-mentioned vibration bands, we also observe a band corresponding to the Yb-N bond (465, 468 cm^{-1}). Its presence confirms that the hetero-ligand complexes (HLC) molecule is part of the elementary link of the polymer chain without undergoing changes in its structure.

In the region of 3200–3600 cm^{-1} in the IR spectra of all synthesized ytterbium metallopolymers, there is a weak wide band of oscillations, which may indicate the presence of water in the samples. Presumably, this may be due to both the moisture content of the sample and the presence of water molecules in the voids of the metal polymer.

In order to identify the hydrate composition and thermal stability of the investigated compounds, analysis by DTA was carried out. The study of thermal destruction of metal-polymer samples is carried out not only for the purpose of obtaining new heat-resistant materials, but also to determine correlations between their structure and properties. The results of their study are given in table. 2.

Table 2. – Results of thermogravimetric analysis.

Compound	dehydration process		$t_{start\ of\ decomposition}$, °C
	t, °C / thermal effect	Δm, %	
$[Yb(dmhpd)_3]_n$	124/ endo	2,1	325
$[Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n$	131/ endo	1,6	371
$[Yb(dmod)_3]_n$	135/ endo	1,8	343
$[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$	134/ endo	1,5	358

Comparing the thermograms of polymer compounds with the corresponding thermograms of metal complexes, some differences can be noted. For all studied polymer samples in the temperature range of 110–150 °C, as well as for monomer complexes, we observe a loss of mass, but in the case of polymers, its value is insignificant (Δm = 1.5–2.1%). This may indicate that water molecules are not included in the structure of the macromolecule. However, taking into account the rather high values of the dehydration temperature, we can conclude about the presence of occluded water, that is, water distributed in the cavities of the polymer molecule. Such a structure is caused by the polymerization process at low temperatures. Another feature of the thermal decomposition of metallopolymers is that the temperature of the start of destruction increases by 10–15 °C in the studied monoligand samples compared to their monomer counterparts [20]. For heteroligand polymers, the temperature of the beginning of the destruction of the structure of macromolecules is 358–371 °C, which indicates the greatest thermal stability among the studied systems. This can be explained by a decrease in the mobility of bonds in the polymer molecule with the formation of mesh structures. With increasing temperature, a wide exoeffect is observed on the thermograms of monoligand samples, which can be attributed to the destruction of the polymer chain. For mixed-ligand polymer compounds above 350 °C, a number of minor thermal effects are noted, which can be associated with both the rearrangement in the structure of the metallopolymer and the destruction of their macromolecules.

The process of thermal decomposition of Yb(III) metal polymers is similar for different ligands, but comparing the thermograms of mono- and heteroligand samples, one should note an increase in the thermal stability of the latter.

Since the remains of the samples after thermolysis up to 500 °C are 48–54%, this may indicate the incomplete destruction of polymer molecules at a given temperature due to the progress of structuring reactions in parallel with the thermal decomposition reactions, and, consequently, the high thermal stability of the presented samples.

To determine the structure of the elementary unit of the metal polymer molecule, the synthesized compounds were studied by diffuse reflection spectroscopy. On the figure 2 have shown the diffusive reflectance spectra of dimethyloctenedione polymer complexes in comparison with their monomeric counterparts. In the near ultraviolet (200-400 nm) region (Fig. 2a), there are bands associated with $\pi\rightarrow\pi^*$ transitions. In this range, for the monomeric monoligand complex, an extended band (λ_{max} = 288 nm) is observed, corresponding to electronic $\pi\rightarrow\pi^*$ transitions from the ground (S_0) to the excited state (S_1) of the ligand molecule.

For the polymer analogue of the Yb(III) complex, this band broadens and splits into two components (λ_{max} = 268 and 290 nm), which can be a confirmation of polymerization. As for the heteroligand compounds of ytterbium dimethyloctenedionate, this band is broadened, split and significantly shifted to the region of high energies (λmax = 257 and 347 nm for $[Yb(dmokd)_3•Phen]_n$), which may be due to the overlap of the bands $\pi\rightarrow\pi^*$ transition and charge transfer bands from the ligand to the metal. The shape and position of this band for metal-polymer compounds also

confirms the formation of a polymer structure.

As is known, the electronic spectra of ytterbium compounds (Fig. 2b) are characterized by one transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ of the Yb(III) ion from the ground state.

The maxima of these transitions for the studied metallopolymers are shown in Table 3.

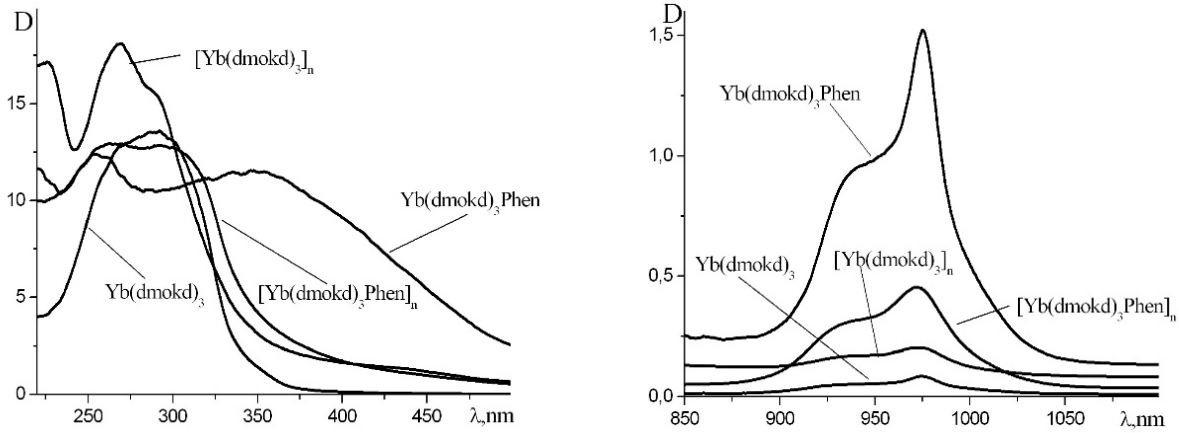
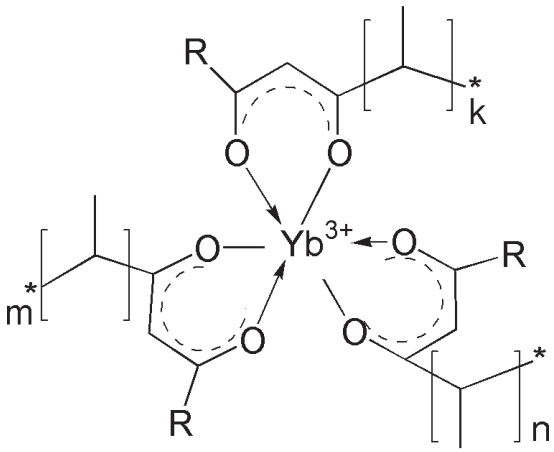


Figure 2. – DRS of mono- and polymer compounds of ytterbium(III).

Table 3. – Positions of transition maxima in the DRS of Yb(III) metallopolymers.

Compound	λ_{max}, nm	Compound	λ_{max}, nm
$Yb(dmhpd)_3 \cdot 2H_2O$	10270	$Yb(dmokd)_3 \cdot 2H_2O$	10255
$[Yb(dmhpd)_3 \cdot 2H_2O]_n$	10290	$[Yb(dmokd)_3 \cdot 2H2O]_n$	10280
$Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen$	10265	$Yb(dmokd)_3 \cdot Phen$	10250
$[Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n$	10275	$[Yb(dmokd)_3 \cdot Phen]_n$	10288

For all Yb(III) compounds, a slight shift of the band (~20–40 cm^{-1}) to the short wavelength region is observed in comparison with monomeric metal complexes, which has a slight deformation of the polyhedron during polymerization and, probably, indicates an increase in the bond metal with a ligand. It should be noted that the shape and position of the bands in the DRS of ytterbium polymers practically do not differ from their monomeric counterparts, which indicates the same structure of the molecule of the complex and the corresponding elementary units of the polymer chain. That is, the geometry and structure of the coordination polyhedron of the structural units of the macromolecule does not change during the polymerization of the complexes (Fig. 3). Thus, based on the results of the study and drawing an analogy with the previously studied metal complexes [20, 21], we can conclude that the coordination polyhedron of the polymer unit is a square antiprism:



R=-$CH(CH_3)_2$; -$CH_2CH(CH_3)_2$.

Figure 3. – Scheme of structure of Yb (III) polycomplexes.

Thus, according to the totality of the analyzes performed, it was found that the composition of the polymers corresponds to the formulas $[Yb(\beta\text{-dik})_3]_n$ and $[Yb(\beta\text{-dik})_3\cdot Phen]_n$ (β-dik = dmhpd, dmod).

As is known, ytterbium complexes are capable of exhibiting 4-f luminescence in the near IR range. Regarding the information on the emission characteristics of polymers containing compounds Yb(III) in their composition, they usually concern materials obtained by metal intercalation into the polymer matrix of industrial monomers [22]. The number of works on the study of the luminescent properties of polymers, in which each metal ion is associated with the organic component by chemical bonds and is uniformly distributed in the macromolecule, is still limited. Of particular interest are the emission properties of the synthesized polymer compounds. In order to select metal complexes, precursors of luminescent materials, a comparative analysis of the luminescent characteristics of Yb(III) monomeric and metal-polymer β-diketonate complexes was carried out.

To record the luminescence spectra of the synthesized compounds in the solid state, the excitation spectra of $[Yb(dmhpd)_3]_n$ and $[Yb(dmhpd)_3\cdot Phen]_n$ were recorded. One band with a maximum at λ_{max} = 365 nm and 361 nm, respectively, is identified in the excitation spectra of the compounds under study. Excitation to the maxima of these $[Yb(dmhpd)_3]_n$ and $[Yb(dmhpd)_3\cdot Phen]_n$ bands causes emission due to the transition of an electron from the triplet level of the ligand to the singlet level of the lanthanide ion.

In fig. 4 shows the luminescence spectra of polymer compounds of ytterbium with dimethylheptendione.

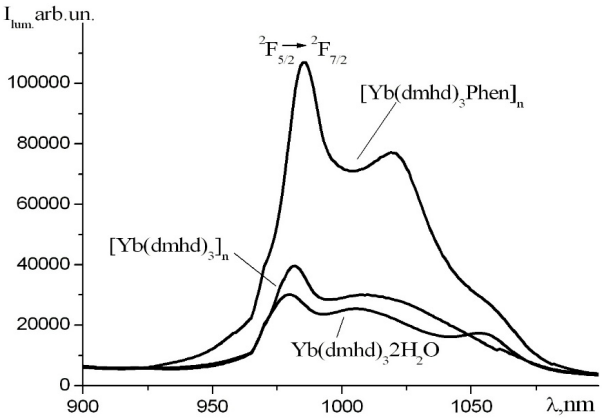


Figure 4. – Luminescence spectra of ytterbium polydimethylheptendionates.

It is known that the Yb(III) ion has one transition from the excited level $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (λmax = 981 nm and 985 nm, respectively). The shape and position of the presented bands do not differ significantly. As can be seen from the figure, the relative emission intensity of $[Yb(dmhpd)_3]_n$ is 1.5 times higher than the relative intensity of the monomer analogue

$Yb(dmhpd)_3$. This is due to a decrease in concentration quenching and, as a result, non-radiative losses.

The emission intensity of mixed ligand complexes $[Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n$ is 3–3.5 times higher than that of monoligand analogs $Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen$. This is due to the replacement of water molecules in the nearest coordination environment and the additional antenna effect of the phenathroline molecule.

On fig. 5 shows the photoluminescence spectra of polymeric derivatives of dimethyloctenedione complexes ytterbium. The excitation of these samples λ_{exc}=361 nm leads to intense 4-f radiation. The shape and position of the band maxima are similar to dimethylheptenedionates. As can be seen from the figure, the band is split into 2 components, and the maxima are observed at 984 and 985 nm for $[Yb(dmod)_3]_n$ and $[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$, respectively.

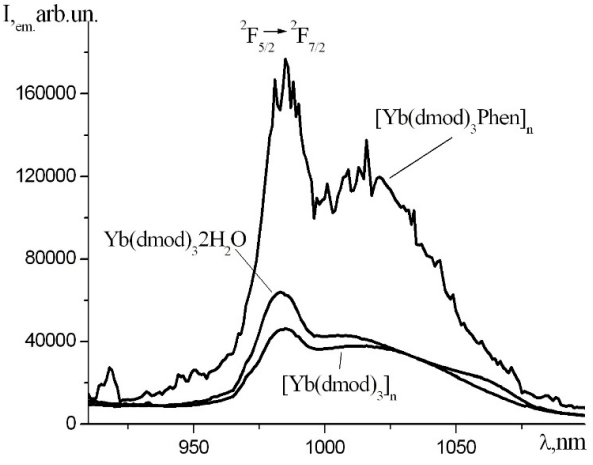


Figure 5. – Luminescence spectra of ytterbium polydimethyloctenedionates.

However, there is some difference in the properties of the complexes based on the given ligands of these systems. Thus, the relative emission intensity of the metallopolymer $[Yb(dmod)_3]_n$ is 1.5 times less than that of the monomer. A comparative analysis of monomeric and metallopolymer complexes of ytterbium with different ligands indicates higher emission properties of compounds based on dimethyloctenedione, which is due to the longer length of the hydrocarbon radical and the increase in the covalency of the bond [20]. In addition, this may be due to the low degree of polymerization of dmhpd-based compounds due to rapid chain breakage, and, as a result, the formation of several oligomeric forms that will cause concentration quenching. This fact is confirmed by the half-width and splitting of the emission band.

It is known that the spectral lines have a certain width - the larger, the wider the gap. All spectra were recorded at the same slit width, except for $[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$. It was possible to register a qualitative spectrum only with an increase in the width of the slit, which resulted in the expansion of the emission band and its significant splitting. In this case, the radiation intensity of $[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$ is 3 times higher than the radiation intensity of $Yb(dmod)_3 \cdot 2H_2O$. A significant antenna effect of the phenatrolin molecule due to additional energy transfer, luminescence sensitization, and the formation of a more strong structure of such compounds contribute to an increase in emission characteristics. It should also be noted that the addition of phenatrolin, which replaces H_2O molecules in the nearest coordination environment of the lanthanide ion, neutralizes the additional quenching effect of water molecules.

The studies performed have shown that the nature of the substituents in the ligand molecules and the length of the hydrocarbon ra-

dical have a significant effect on the emission properties of metal complexes.

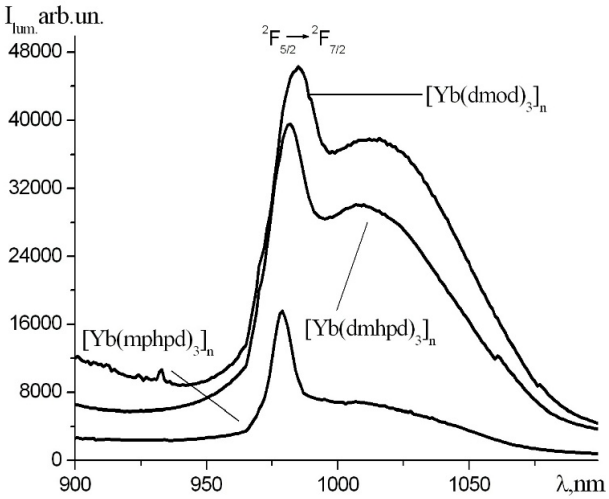


Figure 6. – Luminescence spectra of ytterbium metalopolymers.

Figure 6 shows the luminescence spectra of Yb(III) metal polymers with aromatic (mphpd) and aliphatic substituents. The maximum emission intensity is characteristic of the yterbium metal polymer with dimethyloctenedione. The relative emission intensity of $[Yb(dmod)_3]n$ is 2.2 and 2.7 times higher than the emission intensity of $[Yb(dmhpd)_3]_n$ and $[Yb(mphpd)_3]_n$, respectively. The large difference in the energy of the triplet level of the ligand and the resonance level of the lanthanide, the steric factor, and the shielding of the emitting ion by bulky ligand molecules cause the low emission of complexes with aromatic substituents.

For heteroligand metal polymers with phenantrolin (Fig. 7), this dependence is more noticeable. In this case, a similar dependence is observed: the relative intensity of the luminescence of the HLC increases in the series: $[Yb(mphpd)_3 \cdot Phen]_n < [Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n < [Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$.

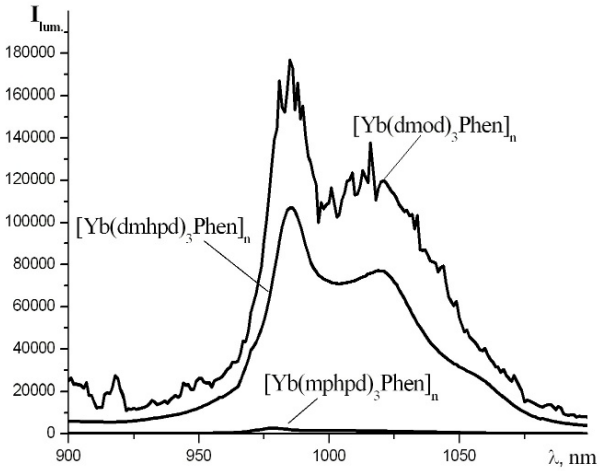


Figure 7. – Luminescence spectra of heteroligand ytterbium metal polymers.

Based on the data of luminescent analysis, it can be concluded that heteroligand polymer complexes based on β-diketones with aliphatic substituents can be the most effective precursors of luminescent materials emitted in the NIR region. The use of their analogs with aromatic components is less reasonable, since bulky structural units shield the emitting centers, thus reducing the emission characteristics of the compounds.

CONCLUSIONS. In this work, for the first time, metalopolymer samples based on ytterbium (III) dimethylheptenedionate and dimethyloctenedionate, and polymer compounds of their heteroligand derivatives, were obtained by radical polymerization. Their structure, thermal and luminescent properties have been studied. It has been determined by DRS and IR spectroscopy that the structure of the elementary unit of the polymer chain of the obtained polycomplexes does not undergo significant changes during polymerization. The ligands are coordinated to the metal in a bidentate-cyclic manner, and the shape of the coordination

polyhedron corresponds to a square antiprism. Thermogravimetric studies have shown a significant increase in the thermal stability of the studied compounds compared to their monomeric counterparts, which is associated with the formation of a more stable polymer structure with a system of branched bonds. At the same time, heteroligand metal polymers demonstrated the highest thermal stability. An analysis of the luminescent properties showed that all polymers exhibit effective IR luminescence, while its relative intensity varies in the series $[Yb(dmhpd)_3]_n$ <$[Yb(dmod)_3]_n$ <$[Yb(dmhpd)_3 \cdot Phen]_n$<$[Yb(dmod)_3 \cdot Phen]_n$. Comparison of the emission characteristics of the studied compounds with metal polymers based on methacrylacetophenoates and terbium showed that the use of aliphatic β-diketones with a linear structure as initial ligands in order to obtain mixed-ligand systems and polymeric materials on their basis seems to be the most promising. A high relative emission intensity is characteristic of heteroligand complexes; therefore, they can be proposed as precursors of luminescent materials.

AKNOWLEDGEMENT. The work was carried out with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget topic 322E "Creation of new hybrid, composite and polymer materials doped with coordination compounds of 3d- and 4f- metals based on β-diketonate and carboxylate acyclic ligands". The state registration number of the work is 0122U001299.

We express our gratitude to the Department of Chemistry of High Molecular Weight T.G. Shevchenko Kyiv National University and personally to its head I.O. Savchenko for help in the synthesis of metallopolymeric compounds.

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ β-ДИКЕТОНАТІВ Yb(III)

Н. Б. Іваха[1,2*], О. С. Бережницька[1,2], О. О. Роговцов[1], С. Смола[3], О. К. Трунова[1]

[1]Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2]Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна
[3] Фізико-хімічний Інститут імені О. В. Богатського НАН України, вул. Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна
e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

Методом радикальної полімеризації одержано металополімери на основі моно- та змішанолігандних β-дикетонатних комплексів Yb(III) з 2,7-диметил-октен-1-діоном-3,5 та 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5 та фенантроліном. За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу встановлено, що будова елементарної ланки не зазнає суттєвих змін порівняно з вихідними молекулами β-дикетонатів. Термічний аналіз показав значне підвищення температури початку розкладання металополімерних сполук відносно їхніх мономерних аналогів. Методом люмінесцентної спектроскопії встановлено, що досліджувані зразки проявляють інтенсивну ІЧ-люмінесценцію. Зростання емісійних властивостей металополімерів зумовлено зменшенням обмінних взаємодій за рахунок утворення впорядкованої структури, а у випадку змі-

шанолігандних сполук – унаслідок додаткового переносу енергії та сенсибілізації люмінесценції.

Ключові слова: ненасичені β-дикетони, комплекси, ітербій, полімеризація, люмінесценція.

REFERENCES

1. Bünzli J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry*. 2014. **67**(23–24): 3706 https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201.
2. Li P., Li H. Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. **441**: 213988. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988
3. Hayashi J., Shoji S., Kitagawa Yu.Hasegawa Ya. Amorphous lanthanide complexes for organic luminescent materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. **467**: 214607. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214607
4. Zhang Z., Yu C., Liu L., Li H., He Y., Lü X., Wong W.K., Jones R. A. Efficient near-infrared (NIR) luminescent PMMA-supported hybrid materials doped with tris-b-diketonate Ln^{3+} complex (Ln = Nd or Yb). *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016. **314**: 104.
5. Zhou J., Leaño J. L.Jr., Liu Z., Jin D., Wong K.-L., Liu R.-S., Bünzli J.-C. G. Impact of Lanthanide Nanomaterials on Photonic Devices and Smart Applications. *Small*. 2018. **14** (40): 1801882. https://doi.org/ 10.1002/ smll.201801882
6. Dzhardimalieva G, Uflyand I. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers. *J Coord Chem*. 2017. **70**(9): 1–90.
7. Berezhnytska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Polymer Complexes of Nd(III) with β-Dicarbonyl Ligands. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12** (338): 2.
8. Bünzli J.-C. G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2016. **287**(50): 141–176.
9. Bhat S. A., Iftikhar K. Synthesis and NIR Photoluminescence studies of Novel Yb(III) complexes of asymmetric perfluoryl β-diketone. *Journal of Luminescence*. 2019. **208**: 334. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.020.
10. Kapeesha N., Anuj D., Anjli H., Shri B., Raman K., Bernabe M., Sumit K., Devender S. Lanthanides β-diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *Journal of Molecular Structure*. 2022. **1249:** 131531. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131531
11. Ma Y. , Yang X., Niu M., Shi D., Schipper D. One high-nuclearity Yb(III) nanoring with NIR luminescent sensing towards antibiotics and explosives. *Journal of Luminescence*. 2022. **241:** 118494. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118494
12. Utochnikova V.V. Lanthanide complexes as OLED emitters. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2021. **59**: 1. https://doi.org/10.1016/bs.hpcre.2021.05.001
13. Ansari A. A., Muthumareeswaran M.R., Ruichan L. Coordination chemistry of the host matrices with dopant luminescent Ln^{3+} ion and their impact on luminescent properties. *Coordination chemistry reviews*. 2022. **466**: 214584. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214584
14. Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Taydakov I.V., Tobochova A.S. Luminescence and electronic structure of Nd^{3+} complex with pyrazole-substituted 1,3-diketone and

1,10-phenanthroline. *Journal of Luminescence.* 2018. **7**: 203.

15. Santos H.P., Gomes E.S., dos Santos M.V., D'Oliveira K.A., Cuin A., Martins J.S., Quirino W.G., Marques L.F. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β-diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium(III) complex in OLED. *Inorganica Chimica Acta*. 2019. **484**: 60. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.030.
16. Trunova O.K., Berezhnytska O.S., Ivakha N.B., Rohovtsv O.O., Savchenko I.O. Monomer and polymer complexes of Erbium(III) with β-dikarbonyl ligands. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2015. **81** (9): 12 [in Ukrainian].
17. Ivakha N.B., berezhnytska O.S., Rohovtsov O.O., Trunova O.K. Complexes of Nd(III) and Er(III) with novel unsutarated b-diketones. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2019. **85** (6): 87 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.6.2019.87-96
18. Nakamoto K. *Infrared Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds.* Moscow: Mir. 1991.
19. Thornton A. D. Infrared spectra of metal β-ketoenolates and related complexes. *Coordination Chem.Reviews.* 1990. **104**: 173.
20. Berezhnytska O., Ivakha N., Rohovtsov O., Rusakova N., Trunova O. Mono- and mixed-ligand complexes of Yb(III) with new β-diketones. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2021. **87**(2): 65. https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.02.2021.65-76
21. N.B. Ivakha, Savchenko I. O., Berezhnytska O. S., Rusakova N. V., Trunova O. K. Ytterbium metal polymers as precursors of luminescent materials emitting in the near infrared region. *Applied Nanoscience*. 2020. **10:** 4983. https://doi.org/10.1007/s13204-020-01342-w
22. Fan S., Yao X., Li J., Li W., Li G.Near-infrared luminescent materials: From β-diketonate ytterbium complexes to β-diketonate-ytterbium-complex-PMMA thin film. *Journal of Luminescence*. 2018. **203**: 473–480.

Стаття надійшла 07.06.2022.

УДК 541.64 doi: 10.33609/2708-129X.88.05.2022.15-24

СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

В. О. Смокал, О. Г. Харченко*, О. Ю. Колендо

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна
** e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net*

В роботі описано синтез метакрилових полімерів зі стирилхіноліновими фрагментами в бічному ланцюзі. Досліджено полімеризаційну здатність одержаних метакрилатів та встановлено кінетичні закономірності у радикальній термоініційованій полімеризації дилатометричним методом. Будову мономерів та полімерів доведено методом ПМР-спектроскопії. Досліджено фотохімічні властивості отриманих полімерів. Показано, що нові полімери здатні до фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації.

Ключові слова: радикальна полімеризація, арил(мет)акрилати, фотохімічні властивості, стирилхінолінвмісні полімери.

ВСТУП. Сполуки, що містять хіноліновий фрагмент, широко розповсюджені в медицині, їх можна використовувати як харчові добавки, каталізатори, барвники, а похідні на їхній основі застосовують у нафтохімічній промисловості, електроніці тощо. Хіноліновий фрагмент присутній в багатьох сполуках, що є компонентами біологічно активних засобів, які проявляють протималярійні, протимікробні, антибактеріальні, антидепресантні, протисудомні, противірусні, протипухлинні, антигіпертензивні властивості. Також на їхній основі успішно створено лікарські засоби, що є інгібіторами тирозинкінази, та проявляють протизапальні та антиоксидантні властивості [1].

Добре відомо, що прогнозування властивостей нових сполук є одним із основ сучасних синтетичних підходів. Все частіше використання цього підходу дає можливість синтезувати нові молекули з прогнозованими залежностями структура — властивості. Ця робота є продовженням дослідження властивостей нових полімерів зі стирилхіноліновими фрагментами. Оскільки молекули зі стирилхіноліновими частинами класифікують як стильбени, то загальні властивості сполук, що містять стирилхінолін, можуть бути подібними до аналогічних стильбенових сполук.

Стильбенвмісні похідні є перспективними матеріалами для молекулярної електроніки завдяки можливостям створення на їхній основі органічних провідників, фотоперемикачів, органічних дисплеїв або біосенсорів [2]. Більш того, дослідження

перспектив застосування стильбенвмісних похідних продовжується уже понад півстоліття [3]. Нині гетероциклічні аналоги стильбену широко використовують у різних галузях науки і техніки [4].

Як уже було зазначено вище, стирилхіноліни є похідними стильбену, що містять два активних центри – ендоциклічний атом азоту та етиленову групу. Таким чином, стирилхіноліни можуть вступати в різноманітні фотохімічні реакції [5—8], тому створення фотоактивних полімерів на основі молекул із комплексом корисних властивостей є одним з актуальних завдань сучасної полімерної хімії. Метакрилові полімери з різними фотоактивними фрагментами в бічному ланцюзі було добре вивчено і їх широко застосовували в багатьох галузях, таких як оптоелектроніка, нелінійна оптика, оптичні матеріали для зберігання даних, біохімічні речовини та медицина. Полімери, що мають фотохромні фрагменти, такі як азо [9], аурони [10], ціннамоіли, халкони, кумарини, спірооксазини, діарилетени та ін., також являють собою значний інтерес завдяки їхнім широким можливостям до застосування в галузях фотолітографії, створенні нелінійно-оптичних матеріалів, рідкокристалічних матеріалів та голографічних елементів [11—15].

Добре відомо, що з усіх типів полімерів поліметилметакрилат (ПММА) має деякі важливі переваги, зокрема задовільну механічну міцність та низьку токсичність. Акрилові полімери широко розповсюджені серед електрооптичних компонентів у різних електричних пристроях для обробки оптичних сигналів, включаючи інтерферометри, оптичні перемикачі, оптичні підсилювачі, генератори, обчислювальні пристрої [16—18]. Нові полімери зі стирилхіноліновим фрагментом можуть бути перспективними в перелічених галузях застосувань через їхню високоефективну фотоіндуковану транс-цис-транс ізомеризацію.

Метою цієї роботи був синтез нових полімерів із фотохімічними властивостями, аналогічними дослідженій раніше азобензоловмісній похідній [19].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ПМР-спектри (400 Мгц) усіх сполук записано на спектрометрі Mercury(Varian) 400 у диметилсульфоксиді (ДМСО-d6) відносно тетраметилсилану. Реєстрацію спектрів поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 за кімнатної температури.

Методики синтезу похідних на основі 2-стирилхінолінів було описано раніше [20, 21]. Сполуки **1a**, **1b** та **5c**, **5d** було одержано конденсацією Кноєвенагеля з відповідними ароматичними альдегідами протягом 14 годин (для **1a**, **1b**) та 5 годин (для **5c**, **5d**); загальну схему реакції наведено на рис. 1 та рис. 2. Ацилюючи сполуки **1a**, **1b** та **5c**, **5d** хлорангідридом метакрилової кислоти за присутності триетиламіну, було одержано відповідні метакрильні похідні **2a**, **2b** та метакриламідні похідні **6c**, **6d**, які є стійкими за кімнатної температури та розчинні в багатьох органічних розчинниках.

*2-(2-(4-Трифторметилфенілетиніл) хінолін-8-ол (**1a**).* $T_{пл}$= 136 °C. Вихід 95%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 7.10 (д, 1H, Ar–H), 7.23 (д, 1H, Ar–H), 7.38-7.42 (м, 1H, –CH=; м, 1H, Ar–H), 7.60–7.63 (д, 1H, –CH=), 7.65–7.73 (м, 4H, Ar–H; м, 1H, Ar–H), 8.08 (с, 1H, –OH), 8.10-8.12 (д, 1H, Ar–H).

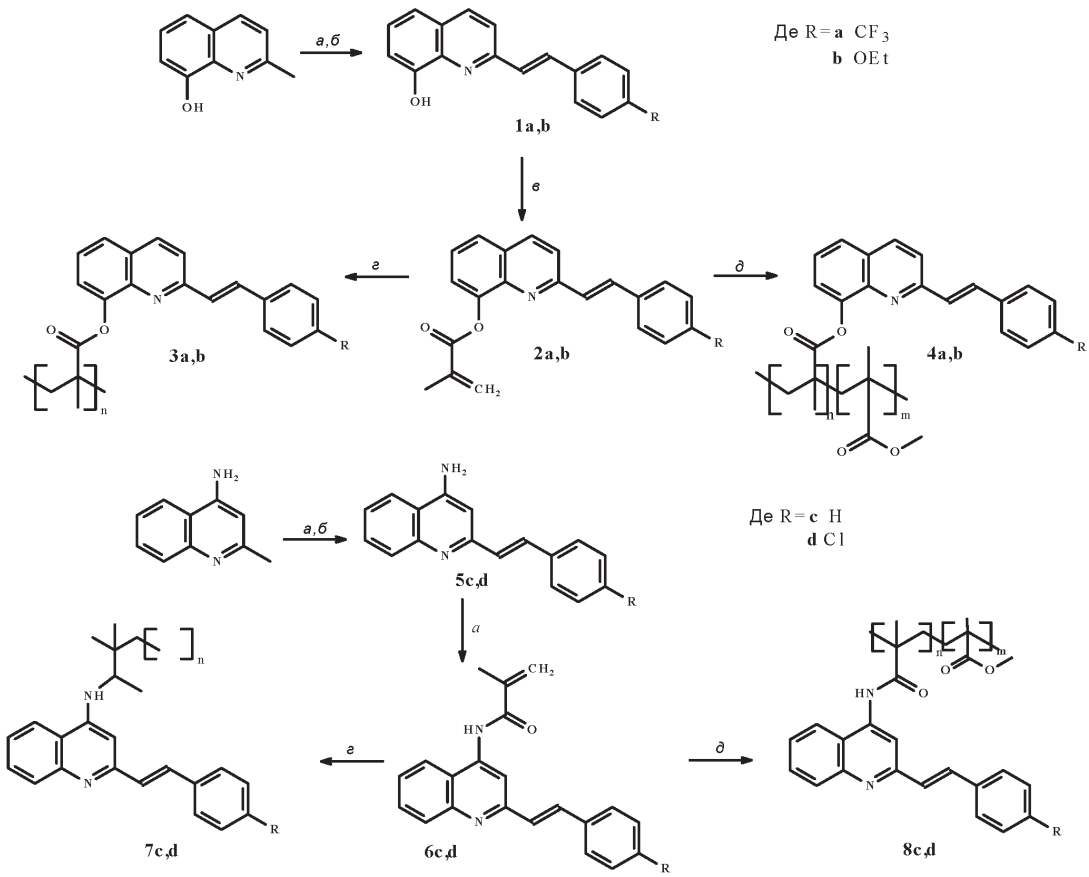


Рис. 1. Схема синтезу та хімічні структури синтезованих стирилхінолінвмісних та амінostирилхінолінвмісних похідних. Реагенти та умови: а) Оцтовий ангідрид (Ac_2O), 140 °С, R-PhCHO; б) 1 стадія, етиловий спирт (EtOH), HCl (конц); 2 стадія, EtOH, $(Et)_3N$; в) диметилформамід (ДМФА), $CH_2=C(CH_3)COCl$, −5–0 °С, $(Et)_3N$; г) ДМФА, 80 °С, аргон, 2,2´-азобісізобутиронітрил (АІБН); д) ДМФА, метилметакрилат (ММА), 80 °С, аргон, АІБН

Fig.1. Scheme of the synthesis and chemical structures of synthesized styrylquinoline-containing and aminostyrylquinoline-containing derivatives. Reagent and conditions: a) acetic anhydride (Ac_2O), 140 °C, R-PhCHO; b) 1 stage, ethanol (EtOH), HCl (c); 2 stage, EtOH, $(Et)_3N$; c) dimethylformamide (DMF), $CH_2=C(CH_3)COCl$, −5–0 °C, $(Et)_3N$; г) DMF, 80 °C, argon, 2,2´-azobisisobutyronitrile (AIBN); d) DMF, methylmethacrylate (MMA), 80 °C, argon, AIBN.

*2-(2-(4-Етоксифенілетиніл)хінолін-8-ол (**1b**).* $T_{пл}$= 120 °С. Вихід 75%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 1.4 (м, 3Н, CH_3), 4.04-4.06 (м, 2Н, –CH_2–), 6.9 (д, 2Н, Ar–H), 7.0 (д, 1Н, -CH=), 7.2–7.3 (м, 2Н, Ar–H; 1Н, -CH=), 7.5 (д, 2Н, Ar–H), 7.6 (д, 1Н, Ar–H), 7.9 (д, 1Н, Ar–H), 8.13-8.15 (д, 1Н, Ar–H), 9.09 (с, 1Н, –OH).

*2-[2-(4-Трифторметил)фенілетиніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (**2a**).* $T_{пл}$= 96 °С. Вихід 69%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 2.40 (с, 3Н, –CH_3), 6.04 (с, 1Н,=CH_2), 6.72 (с, 1Н, =CH_2), 7.37-7.41 (д, 1Н, –CH=), 7.59-7.62 (м, 2Н, Ar–H; 1Н –CH=), 7.75-7.79 (м, 7Н, Ar–H).

*2-[2-(4-Етокси)фенілетиніл]хінолін-8-іл 2-метилпроп-2-еноат (**2b**).* $T_{пл}$= 94 °C. Вихід 51%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 1.40 (м, 3Н, –CH_3), 2.24 (м, 3Н, –CH_3), 4.04-4.06 (м, 2Н, –CH_2–), 5.88 (с, 1Н,=CH_2), 6.57 (с, 1Н,=CH_2), 6.8 (д, 2Н, Ar–Н), 7.07-7.11 (д, 1Н, –СН=), 7.4-7.5 (м, 4Н, Ar–Н; 1Н, –СН=), 7.6 (м, 2Н, Ar–Н), 8.04 (м, 1Н, Ar–Н).

*2-[2-(феніл)етиніл]хінолін-4-амін (**5c**).* $T_{пл}$ = 162 °C. Вихід 90%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 6.5 (с, 2Н, –NH_2), 6.8 (с, 1Н, Het), 7.17-7.19 (д, 1Н, =СН–), 7.27-7.31 (м, 1Н, Het; 1Н, Ar-Н), 7.35-7.4 (д, 2Н, Ar-Н), 7.54 (т, 1Н, Het), 7.6-7.63 (м, 1Н, =СН–; 2Н, Ar-Н), 7.76(д, 1Н, Het), 8.05 (д, 1Н, Het).

*2-[2-(4-Хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-амін (**5d**).* $T_{пл}$ = 210 °C. Вихід 80%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 6.8 (с, 1Н, Het), 6.9 (с, 2Н, –NH_2), 7.26 (д, 1Н, =СН–), 7.36 (т, 1Н, Het), 7.44 (д, 2Н, Ar-Н), 7.6-7.63 (м, 1Н, =СН–; 1Н, Het), 7.71 (д, 2Н, Ar-Н), 7.76 (д, 1Н, Het), 8.12 (д, 1Н, Het).

*2-[2-фенілетиніл]хінолін-4-іл-2-метил-2-пропенамід (**6c**).* $T_{пл}$ = 130 °C. Вихід 50%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 2.07 (с, 3Н, –CH_3), 5.55 (с, 1Н, =CH_2), 6.0 (с, 1Н, =CH_2), 7.2 (д, 1Н, =СН–), 7. 35 (т, 1Н, Ar-Н), 7.41-7.45 (м, 1Н, =СН–; 2Н, Ar–Н), 7.57 (т, 1Н, Het), 7.68-7.72 (м, 2Н, Ar–Н; 1Н, Het), 7.7(с, 1Н, Het), 7.89 (д, 1Н, Het), 8.06 (д, 1Н, Het), 10.01 (с, 1Н, NH).

*2-[2-(4-Хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл-2-метил-2-пропенамід (**6d**).* $T_{пл}$ = 145 °C. Вихід 80%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d_6), δ, м.ч: 2.19 (с, 3Н, -CH_3), 5.69 (с, 1Н, =CH_2), 6.0 (с, 1Н, =CH_2), 7.36-7.41 (м, 2Н, Ar–Н; 1Н, =СН–), 7.53-7.58 (м, 1Н, Het; 2Н, Ar–Н), 7.65-7.7 (м, 1Н, Het; 1Н, =СН–), 7.77 (д, 1Н, Het), 8.12 (д, 1Н, Het), 8.6 (с, 1Н, NH), 8.67 (с, 1Н, Het).

Полімеризація. У наведеній роботі синтезовано полімери зі стирилхіноліновим фрагментами в боковому ланцюзі, що містять різні замісники у р-положенні ароматичного кільця. Гомополімери та кополімери з ММА (1:3) синтезовано шляхом вільнорадикальної термоініційованої полімеризації. Досліджено полімеризаційну здатність і встановлено кінетичні параметри для сполук **2a**, **2b** та **6c**, **6d** під час проходження термоініційованої гомополімеризації. Полімеризацію проводили для 10 %-розчинів мономерів у ДМФА за 80 °C в атмосфері аргону з 1 % АІБН. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в метанол. Очищення здійснювали шляхом кількаразового переосадження з ДМФА в метанол. Полімери висушували у вакуумі за температури 30 °C упродовж 10 год. Загальна схема синтезу та одержані стирилхінолінвмісні полімери наведено на рисунках 1–2 (г, д). Кополімеризацію сполук **2a**, **2b** та **6c**, **6d** із ММА було проведено за описаних вище умов, мольне співвідношення вихідних мономерів складало 1:3.

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту та сумарні константи гомополімеризації (табл.1)

Як і очікували, для всіх нових мономерів швидкість полімеризації була вищою, ніж для ММА та фенілметакрилату (ФМА) через вплив замісника в р-положенні в ароматичному кільці стирилхінолінового фрагменту. Крім цього, швидкість полімеризації збільшувалася за рахунок посилення донорного ефекту замісника. Встановлено, що швидкість полімеризації для **2b** вища, ніж для мономера **2a**. Можна припустити, що зменшення швидкості полімеризації відбуваєть-

ся за рахунок замісника, що проявляє електроноакцепторні властивості та може бути пасткою для вільних радикалів. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації **2a**, **2b**, **6c**, **6d** наведено на рис. 3. Показано, що швидкість полімеризації для нових мономерів стирихіноліну вища, ніж для PhMA, та в 2–13 разів вища, ніж для MMA.

Таблиця 1
Table 1.

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної полімеризації 10%-розчинів мономерів (80°C, 1% АІБН, аргон)

Kinetic parameters of thermally initiated radical polymerization of 10% monomer solutions (80°C, 1% AIBN, argon).

Мономер	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$, моль/л$^{-1}\times$с$^{-1}$	$K_\Sigma \times 10^3$, моль/л$^{-1}\times$с$^{-1}$
2a	47	3,72	1,13
2b	77	7,36	2,10
6c	49	1,40	6,86
6d	55	5,0	2,84
MMA	33	1,08	0,51
PhMA	–	0,52	1,10

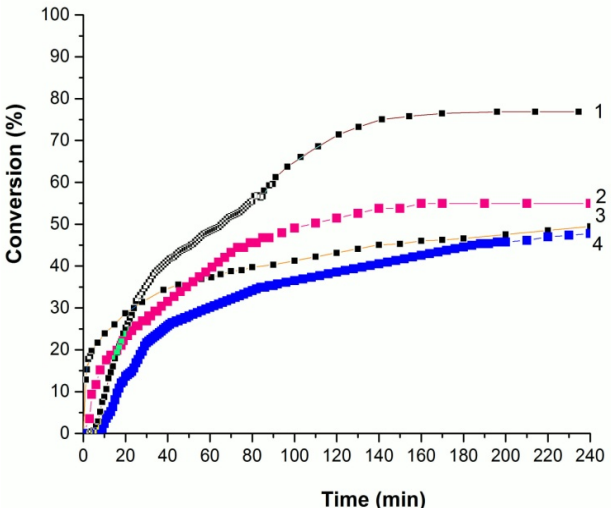


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10 % розчинів мономерів у ДМФА (80°C, 1% АІБН, аргон): 1 – **2b**; 2 – **6d**; 3 – **6c**; 4 – **2a**

Fig. 2. Kinetic's curves of radical polymerization for 10 % solutions of monomers in DMF (80°C, 1% AIBN, argon): 1 – **2b**; 2 – **6d**; 3 – **6c**; 4 – **2a**.

У попередніх роботах детально досліджено фотохімічні та спектральні властивості похідних стирилхіноліну; встановлено, що для стирилхінолінвмісних похідних при опроміненні УФ-світлом відбувається процес транс-цис-фотоізомеризації. Фотоізомеризація проходить із високими квантовими виходами в нейтральній і протонованих формах, а також спостерігаємо батохромні зсуви смуг поглинання в кислих середовищах [22, 23].

Нормалізовані спектри поглинання полімерів 1 – **7c**, 2 – **7d**, 3 – **3a**, 4 – **3b** наведено на рис. 4. Можна помітити, що в наведених спектрах поглинання існує інтенсивна смуга поглинання, яку відносять до π-π* переходу кон'югованої системи. Максимум поглинання на ділянці 315–325 нм характерний для стильбенової групи, тоді як плече близько 340 нм можна віднести до хінолінового кільця молекули.

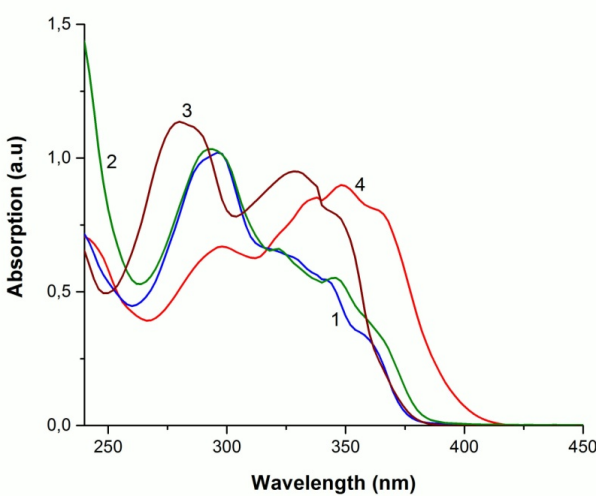


Рис. 3. Спектри поглинання в ТГФ розчинів полімерів: 1 – **7c**, 2 – **7d**, 3 – **3a**, 4 – **3b**

Fig. 3. Absorption spectra of polymer solutions in THF: 1 – **7c**, 2 – **7d**, 3 – **3a**, 4 – **3b**.

Для ілюстрації процесу фотоізомеризації під час УФ-опромінення було досліджено зміни спектрів поглинання сполуки **3a** рис. 5.

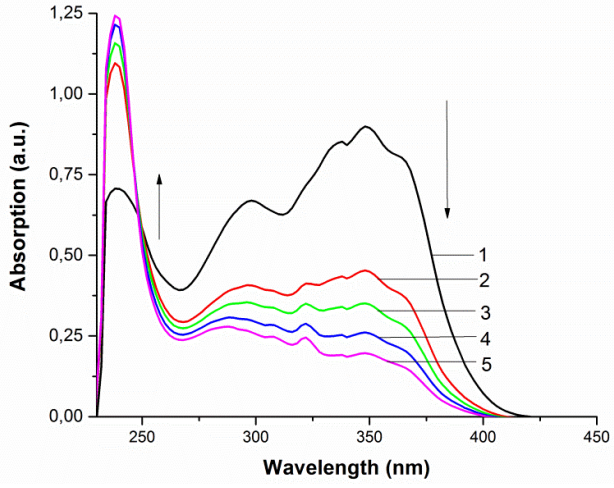


Рис. 4. Спектри поглинання розчину 3a в ТГФ при УФ-опроміненні: 1 — 0 с; 2 — 11 с; 3 — 22 с; 4 — 42 с; 5 — 72 с

Fig. 4. Absorption spectra of 3a solution in THF at UV irradiation: 1 — 0 s; 2 — 11 s; 3 — 22 s; 4 — 42 s; 5 — 72 s.

Під час опромінення спостерігаємо зменшення інтенсивності поглинання в діапазоні 279—390 нм та збільшення інтенсивності поглинання при 233–247 нм з ізобестичною точкою при 249 нм. Підтвердженням повної незмінності протікаючого процесу можуть бути наявність ізобестичної точки та збільшення інтенсивності максимумів поглинання внаслідок опромінення. Зміни в спектрах поглинання спостерігаємо при опроміненні за 20°C УФ-лампою з довжиною хвилі опромінення 365 нм. Початкові спектри належать до транс-ізомерів, а кінцеві — до фотостаціонарних станів PS_{365}, що складається з суміші транс- і цис-ізомерів.

ВИСНОВКИ. Розроблено шляхи синтезу стирилхінолінових похідних та мономерів на їхній основі. Синтезовано та досліджено нові метакрилові полімери зі стирилхіноліновим фрагментом у боковому ланцюзі, досліджено здатність сполук зі стирилхіноліновим фрагментом до фотоізомеризації під дією УФ-опромінення. Кінетику термоініційованої гомополімеризації за радикальним механізмом для нових мономерів **2a**, **2b**, **6c**, **6d** досліджено дилатометричним методом. Результати дослідження спектрів поглинання синтезованих полімерів доводять, що оптично активний стирилхіноліновий фрагмент у полімерах зберігається, таким чином фотохімічні властивості нових полімерів відповідатимуть властивостям стирилхінолінвмісних сполук. Встановлено, що введення електронодонорних груп у стирилхіноліновий фрагмент призводить до батохромного зсуву спектру поглинання. Зміни максимумів поглинання під час опромінення УФ-світлом сполуки **3a** демонструють проходження фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації. З отриманих та

представлених результатів можна зробити висновок, що полімери зі стирилхіноліновим та іміностирилхіноліновим фрагментом можна розглядати як перспективні матеріали для створення на їхній основі матеріалів, які потребують фоточутливості в певному діапазоні довжин хвиль.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Гібридні наносистеми на основі "smart"-полімерів для біотехнологій та медицини», державний реєстраційний номер: 0122U001818.

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEW STYRYLQUINOLINE-CONTAINING POLYMERS.

V. O. Smokal, O.G. Kharchenko*, O. Yu. Kolendo

Taras Shevchenko National university of Kyiv, Volodymyrska St. 64/13, Kyiv, 01601, Ukraine
** e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net*

Compounds 1a, 1b and 5c, 5d were obtained by Knoevenagel condensation with the corresponding aromatic aldehydes during 14 hours. The new methacrylic monomers with styrylquinoline containing moiety were synthesized by reaction the alcohols with methacryloyl chloride. Polymers were synthesized by free radical polymerization. Polymerization ability was investigated and kinetic parameters were determined for compounds 2a, 2b and 6c, 6d during thermoinitiated homopolymerization. Polymerization was carried out for 10% solutions of monomers in DMF at 80 °C in argon atmosphere with 1% AIBN. Polymers were characterized by ^{1}HNMR spectroscopy. The speed of polymerization of all new monomers was higher than for MMA and phenyl methacrylate due to the effect of the substituent in the p-position of the aromatic ring of the styrylquinoline fragment. In addition, the speed of polymerization increased due to the donor effect of the substituent. It was established that the speed of polymerization for 2b is higher than for monomer 2a. It is possible that decrease in the speed of polymerization occurs due to the substituent, which exhibits electron-accepting properties and can be a trap for free radicals. The results of photochemical and optical activities of the corresponding polymers are presented. Investigations of the absorption spectra of the synthesized polymers prove that the optically active styrylquinoline fragment in the polymers is preserved. Thus the photochemical properties of the new polymers will correspond to the properties of styrylquinoline-containing compounds. It was established that the introduction of electron-donating groups in the styrylquinoline fragment leads to a bathochromic shift of the absorption spectrum. Changes in absorption maxima during UV irradiation of compound 3a demonstrate photoinduced trans-cis isomerization. From the obtained and presented results, it can be concluded that polymers with styrylquinoline and iminostyrylquinoline fragments can be considered as promising materials for creating materials based on them that require photosensitivity in a certain range of wavelengths.

Keywords: radical polymerization; aryl-(meth)acrylates; photochemical property; styrylquinoline containing polymers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Narwal S., Kumar S., Verma P.K. Synthesis and therapeutic potential of quinoline derivatives. *Res Chem Intermed*, 2017. 43. P. 2765–2798. https://doi.org/10.1007/s11164-016-2794-2
2. Liao L., Li Y. et al. STM investigation of the photoisomerization and photodimerization of stilbene derivatives on HOPG surface. *J Phys Chem. C.,* 2014. 118. P. 15963–15969. https://doi.org/10.1021/jp505511e
3. Grad M.E., Simu G.M. et al. Synthesis and colour assessment of some new stilbene azo dyes. *Rev Roum Chim.* 2008. 53 (2). P. 107–111.
4. Budyka M., Oshkin I. Comparative semiempirical and DFT study of styrylnaphthalenesand styrylquinolines and their photocyclization products. *Int J Quantum Chem.,* 2011. 111. P. 3673–3680 https://doi.org/10.1002/qua.22797
5. Gulakova E.N. et al. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines. *J Org Chem.,* 2014. 79 (12). P. 5533–5537. https://doi.org/10.1021/jo500696n
6. Budyka M.F. et al. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives. *High Energy Chemistry,* 2010. 44 (5). P. 404–411. https://doi.org/10.1134/S0018143910050097
7. Oshkin V., Budyka M. Quantum_chemical study of the photoisomerization and photocyclization reactions of styrylquinolines: potential energy surfaces. *High Energy Chemistry,* 2010. 44 (6) P. 472–481. https://doi.org/10.1134/S0018143910060044
8. Walko M. Molecular and biomolecular switches, Dissertation, University of Groningen. 2009.
9. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Biitseva A. et al. Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. *Appl Surf Sci*., 2017. 421. P. 361–366. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.080
10. Waszkowska K., Krupka O., Kharchenko O., Figà V., Smokal V., Kutsevol N., Sahraoui B., Influence of ZnO nanoparticles on nonlinear optical properties. *Applied Nanoscience,* 2020. 12. P. 4977–4982. https://doi.org/10.1007/s13204-020-01373-3
11. Krupka O., Smokal V., Derkowska-Zielinska B., et al. Optical and photochemical properties of diarylethylenes. *Proceedings of SPIE,* 2017. 10440. 104400C. https://doi.org/10.1117/12.2278118
12. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V. et al. Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Mol Cryst Liq Cryst.,* 2016. 639. P. 87–93. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585
13. Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B. e al. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazolone containing polymers. *Synth Met.,* 2007. 157 (18–20). P. 708–712. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.07.006
14. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M. et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. *Opt Mater.,* 2018. 85. P. 391–398. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008
15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozlowski T. et al. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. *Opt Mater.,* 2015. 49. P. 325–329. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.001
16. Derouiche Y., Koynov K. et al. Optical, electro-optical, and dielectric properties of acrylic tripropyleneglycol based polymer network systems including. LCs. *Mol Cryst Liq Cryst.,* 2012. 561 (1). P. 124–135. http://doi.org/10.1080/15421406.2012.687149
17. Palessonga D. et al. Tuning of microwave and

optical properties of the electro-optic polymer PMMA-DR1 by loading with SiC nanoparticles for optimization of photonic microwave components. *23rd Telecommunications Forum Telfor (TELFOR), Belgrade*, 2015. P. 532–535. http://doi.org/10.1109/TELFOR.2015.7377523
18. Najjar R., Bigdeli E. Synthesis of novel core-shells of PMMA with coumarin based liquid crystalline side chains and PMMA shell as electro-optical materials. *European Polymer Journal*, 2018. 104. P. 36–146. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.012
19. Fedus K., Smokal V. et al. Synthesis and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers. *Journal of Nonlinear Optical Physicsand Materials*, 2011 1. P. 1–13. https://doi.org/10.1142/S021886351100584X
20. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline – containing polymers. *Mol Cryst Liq Cryst.,* 2016. 1. P. 71–77. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1255516
21. Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synth Met.,* 2006. 156. P. 865–871. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.05.007
22. Budyka M. et al. Reconfigurable molecular logic gate in polymer film. *J Mater Chem.*, 2009. 19, P. 7721–7724.
23. Galiazzo, G. et al. *Gazz. Chim. Ital.* 1990. 120, 581 p.

REFERENCES

1. Narwal S., Kumar S., Verma P.K. Synthesis and therapeutic potential of quinoline derivatives. *Res Chem Intermed*. 2017. 43: 2765–2798. https://doi.org/10.1007/s11164-016-2794-2
2. Liao L., Li Y. et al. STM investigation of the photoisomerization and photodimerization of stilbene derivatives on HOPG surface. *J Phys Chem C*. 2014. 118: 15963–15969. https://doi.org/10.1021/jp505511e
3. Grad M.E., Simu G.M. et al. Synthesis and colour assessment of some new stilbene azo dyes. *Rev Roum Chim.* 2008. 53 (2): 107–111.
4. Budyka M., Oshkin I. Comparative semiempirical and DFT study of styrylnaphthalenesand styrylquinolines and their photocyclization products. *Int J Quantum Chem.* 2011. 111: 3673–3680 https://doi.org/10.1002/qua.22797
5. Gulakova E.N. et al. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines. *J Org Chem* 2014. 79 (12): 5533–5537. https://doi.org/10.1021/jo500696n
6. Budyka M.F. et al. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives. *High Energy Chemistry.* 2010. 44 (5): 404–411. https://doi.org/10.1134/S0018143910050097
7. Oshkin V., Budyka M. Quantum_chemical study of the photoisomerization and photocyclization reactions of styrylquinolines: potential energy surfaces. *High Energy Chemistry.* 2010. 44 (6): 472–481. https://doi.org/10.1134/S0018143910060044
8. Walko M. Molecular and biomolecular switches, Dissertation, University of Groningen. 2009
9. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Biitseva A. et al. Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. *Appl Surf Sci*. 2017. 421: 361–366. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.080
10. Waszkowska K., Krupka O., Kharchenko O., Figà V., Smokal V., Kutsevol N., Sahraoui B., Influence of ZnO nanoparticles on nonlinear optical properties. *Applied Nanoscience.* 2020. 12: 4977–4982. https://doi.org/10.1007/s13204-020-01373-3

11. Krupka O., Smokal V., Derkowska-Zielinska B., et al. Optical and photochemical properties of diarylethylenes. *Proceedings of SPIE.* 2017. 10440: 104400C. https://doi.org/10.1117/12.2278118
12. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V. et al. Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Mol Cryst Liq Cryst.* 2016. 639: 87–93. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585
13. Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B. e al. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazolone containing polymers. *Synth Met.* 2007. 157 (18–20): 708–712. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.07.006
14. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M. et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. *Opt Mater.* 2018. 85: 391–398. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008
15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozlowski T. et al. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. *Opt Mater.* 2015. 49: 325–329. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.001
16. Derouiche Y., Koynov K. et al. Optical, electro-optical, and dielectric properties of acrylic tripropyleneglycol based polymer network systems including. LCs. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2012. 561 (1): 124–135. http://doi.org/10.1080/15421406.2012.687149
17. Palessonga D. et al. Tuning of microwave and optical properties of the electro-optic polymer PMMA-DR1 by loading with SiC nanoparticles for optimization of photonic microwave components. *23rd Telecommunications Forum Telfor (TELFOR), Belgrade.* 2015. 532–535. http://doi.org/10.1109/TELFOR.2015.7377523
18. Najjar R., Bigdeli E. Synthesis of novel core-shells of PMMA with coumarin based liquid crystalline side chains and PMMA shell as electro-optical materials. *European Polymer Journal* 2018. 104: 36–146. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.012
19. Fedus K., Smokal V. et al. Synthesis and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers. *Journal of Nonlinear Optical Physicsand Materials*. 2011 1: 1–13. https://doi.org/10.1142/S021886351100584X
20. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline – containing polymers. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2016. 1: 71–77. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1255516
21. Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synth Met.* 2006. 156: 865–871. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.05.007
22. Budyka M. et al. Reconfigurable molecular logic gate in polymer film. *J Mater Chem.* 2009. 19, 7721–7724.
23. Galiazzo, G. et al. *Gazz. Chim. Ital.* 1990. 120, 581.

Стаття надійшла 07.06.2022.

УДК 544.344, 536.7 doi: 10.33609/2708-129X.88.05.2022.25-36

ТЕРМОДИНАМІЧНО СТАБІЛЬНІ ФАЗИ СИСТЕМИ Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 ЗА T<600 К ТА ЇХНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

М. В. Мороз [1, *]***, П. Ю. Демченко*** [2]***, М. В. Прохоренко*** [3]***, Л. В. Соляк*** [1]***,***
С. В. Прохоренко [3]***, О. В. Решетняк*** [2]

[1]*Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, Рівне 33028, Україна*
[2]*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів 79005, Україна*
[3]*Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів 79013, Україна;*
[*]*e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua*

Фазовий склад рівноважного за $T \leq 600$ К T–x простору системи Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 (I) встановлено за результатами перебудови (каталізатор Ag^+) кристалічної структури тернарних фаз та їхніх фазово-нерівноважних сумішей в позитивних електродах електрохімічних комірок (ЕХК) структури (−) C | Ag | SE | R(Ag^+) | PE | C (+), де C – інертний електрод (графіт), Ag – негативний (лівий) електрод ЕХК, SE – твердий електроліт (скло Ag_2GeS_3), PE – позитивний (правий) електрод ЕХК, виготовлений з дрібнодисперсної, добре перемішаної фазово нерівноважної суміші сполук $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ та $(Ag_8GeSe_6)_x$, x=0,05; 0,1; 0,2 … 0,9; R(Ag^+) – ділянка PE, що контактує з SE, в яку з термодинамічних причин змістилися іони Ag^+ із лівого електроду. Температурні залежності ЕРС (E) комірок із PE сумішей сполук, зазначених x, а також ЕХК із PE сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6, характеризуються кількома дискретними лінійними ділянками в різних температурних інтервалах та функціональними залежностями від температури. За результатами залежностей $E=f(T)$ із PE зазначених x встановлено формування нової тетрарної сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ як фази змінного складу в межах $0{,}25 \leq x \leq 0{,}75$, твердих розчинів на основі тернарних сполук $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ для $0 \leq x \leq 0{,}15$ та $(Ag_8GeSe_6)_x$ для $0{,}83 \leq x \leq 1$, двох двофазних ділянок в інтервалах $0{,}15 \leq x \leq 0{,}25$ та $0{,}73 \leq x \leq 0{,}77$. Для сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ попередньо встановлено кристалічну структуру, отримано значення загальної та іонної складових провідності, чисел перенесення в інтервалі 290–380 К, розраховано інтегральні величини основних термодинамічних функцій за стандартних умов.

Ключові слова: срібловмісні сполуки, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, метастабільний стан, метод ЕРС.

ВСТУП. Сполуки Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 формуються в квазіподвійних системах Ag_2Se – Ga_2Se_3 та Ag_2Se – $GeSe_2$, плавляться конгруентно при 1031 К та 1175 К, зазнають змін кристалічної структури при 281 К та 269 К, 321 К, відповідно. За сукупністю фізико-хімічних властивостей сполуки належать до сімейства Ag^+ провідних мінералів аргиродиту (Ag_8GeS_6) та канфільдиту (Ag_8SnS_6). За параметрами електро- та теплопровідності сполуки віднесено до перспективних термоелектричних матеріалів для безпосереднього перетворення надлишкової теплової енергії в електричну [1–3]. Високі значення сумарної електропровідності та низькі значення теплопровідності сполук реалізуються за умов одночасного співіснування жорсткого ковалентного каркасу та розупорядкованих катіонів, які поводять себе як рідина. Особливістю кристалічної структури Ag_9GaSe_6 є сегрегація Ag^+ за наявності градієнту температури по довжині зразка. Нерівномірність розподілу Ag^+ виявляється через невідтворюваність температурних змін питомої електропровідності (σ) при нагріві та охолодженні зразків [2]. Оцінена за параметром термоелектричної добротності *ZT* ефективність перетворення теплової енергії в електричну для стехіометричної Ag_9GaSe_6 досягає значення 1,1 при 800 К, а для фази складу $Ag_{8.28}Cu_{0.72}GaSe_6$ *ZT*~1,6 при 824 К. Для фази Ag_8GeSe_6 *ZT*~0,35, а для фази $Ag_8GeSe_{5.88}$ *ZT*~0,55 при 923 К.

У концентраційному тетраедрі Ag–Ga–Ge–Se фігуративні точки сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 знаходяться в площині квазіпотрійної системи Ag_2Se–$GeSe_2$–Ga_2Se_3, формуючи один із її перерізів Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 (I) у вигляді неперервного ряду твердих розчинів [4,5]. Кристалізація розплавів системи (I) відповідає першому типу за Розебомом. Концентраційні зміни мікротвердості, параметру ґратки, об'єму елементарної комірки твердих розчинів (I) мають вигляд серпантиноподібних кривих із невеликим, спочатку позитивним, а потім негативним відхиленням від правила Вегарда. Зазначені відхилення відображають, вірогідно, метастабільний, за термодинамічними причинами, стан твердих розчинів (I) за температури відпалу *T*~700 К.

Метою цієї роботи є експериментальне встановлення термодинамічно стабільного фазового складу сплавів системи Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 за *T*<600 К, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей. Дослідження ґрунтуються на модифікованому методі ЕРС із використанням катіонів срібла Ag^+ як каталізатора перебудови метастабільних сплавів (I) у рівноважний набір фаз [6].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу зразків використовували хімічні елементи Ag, Ga, Ge, Se чистоти >99,99 мас. %.

У наших дослідженнях встановлено можливість долати кінетичні перешкоди перебудові метастабільного набору фаз срібловмісних сплавів, використовуючи катіони срібла Ag^+ як малі центри зародження рівноважних фаз. Для цього виготовляли електрохімічні комірки (ЕХК), близькі за будовою до тих ЕХК, які використовують за методу ЕРС для експериментального визначення величин основних термодинамічних функцій срібловмісних сполук. Відмінність у будові щойно виготовлених ЕХК стосується фазового складу позитивного електроду, котрий виготовляли як метаста-

більну, добре перемішану дрібнодисперсну (~$5\cdot10^{-7}$ м) суміш сполук $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ та $(Ag_8GeSe_6)_x$, де x = 0,05; 0,1; 0,2; … 0,9. Сполуки Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 отримано вакуумним плавленням розрахованих кількостей простих речовин. Охолоджений до кімнатної температури матеріал добре перетирали, вакуумували та гомогенізували при 650 К впродовж 2 діб.

Схематично щойно виготовлена ЕХК має вигляд:

$$C \mid Ag \mid SE \mid R(Ag^+) \mid PE \mid C, \qquad (A)$$

де С – інертний електрод (графіт), Ag – лівий (негативний) електрод, SE – твердотільний Ag^+ – провідний електроліт (скло Ag_2GeS_3), РЕ – правий (позитивний) електрод, $R(Ag^+)$ – частина РЕ, що контактує з SE і є областю просторового позитивного заряду з іонів Ag^+, що змістилися з лівого електроду у випадку нерівноважної суміші фаз РЕ. Вертикальними лініями в твердотільній комірці (А) позначено фізичні контакти між компонентами.

Конструктивно ЕХК – це фторопластова основа з отвором діаметром 2 мм, в який складові комірки запресовували під навантаженням 1,8–2,0 тонни до густини $\rho = (0{,}93\pm0{,}02)\cdot\rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Зібрану комірку поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу аргону. Витрата аргону при вимірюваннях ЕРС становила 10 $см^3\cdot хв^{-1}$. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електроду. Задане значення температури в комірці підтримували електронним терморегулятором. ЕРС комірки визначали цифровим вольтметром зі вхідним опором $>10^{12}$ Ом.

Дифузія Ag^+ крізь межу SE з РЕ має місце лише у випадку метастабільного набору фаз РЕ, вирівнюючи в такий спосіб величину хімічного потенціалу катіонів срібла по довжині ЕХК. Катіони срібла, що перейшли межу SE з РЕ, локалізуються у вузькій ділянці РЕ – область $R(Ag^+)$, не є фазою, не взаємодіють зі складовими РЕ, а виконують роль малих центрів зародження рівноважних фаз. У цьому проявляється їхня роль каталізатора перебудови метастабільного набору фаз у рівноважний. Електронейтральність $R(Ag^+)$ забезпечують електрони, що змістилися з крайньої правої частини РЕ. Є прогнозованою локалізація електронів на зв'язуючих орбіталях проміжних метастабільних об'єднань атомів, що утворюються в $R(Ag^+)$ при переході з метастабільного до рівноважного набору фаз. Формування рівноважного набору фаз здійснюється шляхом дифузії складових РЕ і є функцією температури та часу. Просторовий позитивний заряд із катіонів срібла пришвидшує ріст рівноважних сполук, зменшуючи сили кулонівського відштовхування між негативними зарядами атомів за їхнього наближення. Завершення процесу перебудови метастабільного набору фаз у рівноважний набір фаз в області $R(Ag^+)$ встановлюють за відтворюваністю залежностей ЕРС (E) комірок у циклах нагрів – охолодження. Після завершення синтезу рівноважного набору фаз термодинамічні умови існування області $R(Ag^+)$ відсутні. За межами $R(Ag^+)$ вихідний метастабільний склад РЕ залишається практично незмінним, виконуючи роль електронного провідника при подальших вимірюваннях ЕРС.

Електричні та інтегральні термодинамічні властивості сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$

досліджено використанням рівноважного за $T \leq 600$ К порошкоподібного матеріалу, отриманого перебудовою кристалічної структури метастабільного сплаву зазначеного складу при охолодженні розплаву елементів. Перебудову здійснено за участі іонів Ag^+ в ЕХК структури:

C | Ag | SE | $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ | SE | Ag | C, (Б)

приєднаної до джерела змінної напруги частоти 0,15 Гц впродовж 12 діб за T=580 К та значенні струму Ag^+ 0,5 мкА. Однофазність отриманого матеріалу підтверджено методом Х-променевого фазового аналізу на приладі STOE STADI P, геометрія на проходження, Cu $K\alpha_1$-випромінювання, увігнутий монохроматор Ge (111) на первинному промені, 2θ/ω сканування (рис. 1). Встановлено, що $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ кристалізується в кубічній сингонії (ПГ $F\bar{4}3m$) із параметром ґратки a=11,0361 Å.

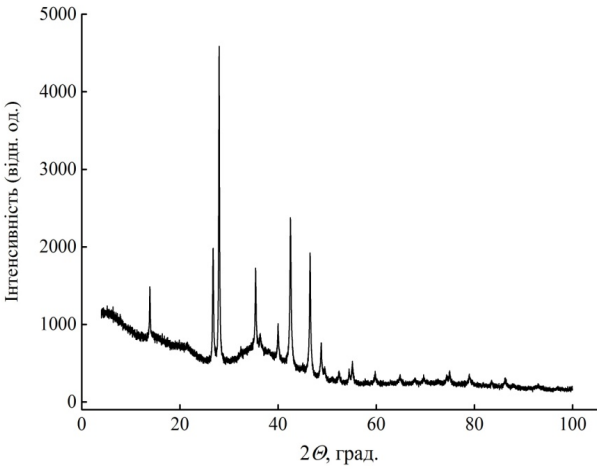


Рис. 1. Х-променева дифрактограма сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ compound.

Дослідження електропровідності сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ здійснено на постійному струмі величиною 0,5 мкА, двозондовим методом. Величину іонної складової провідності визначено шляхом блокування електронної струмової та зондової складових іонною мембраною у вигляді скла Ag_2GeS_3 [7].

1. Парціальні термодинамічні величини потенціалвизначаючого компоненту (срібла) та фазові рівноваги в сплавах системи Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6

Для 10 ЕХК із рівноважним фазовим складом РЕ, сформованим в областях R(Ag^+) та двох ЕХК із РЕ сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6, отримано температурні залежності ЕРС в інтервалі 280–500 К. Спільним для всіх $E=f(T)$ ЕХК є існування кількох лінійних ділянок, що різняться величинами температурних інтервалів та функціональними залежностями ЕРС від температури. Частину з них зображено на рис. 2, 3. Дискретний вигляд залежностей $E=f(T)$ ЕХК є наслідком різного заповнення катіонами кристалографічних пустот елементарних комірок та відображає прихований, за кінетичними причинами, поліморфізм однофазних матеріалів, сформованих у ділянці R(Ag^+). Для кожної з лінійних ділянок знайдено аналітичне рівняння температурної залежності ЕРС ЕХК та добуток $E_i(T)\cdot F=\Delta G_i(T)$, де F – число Фарадея, $\Delta G_i(T)$ – рівняння температурної залежності парціального вкладу потенціалвизначаючого катіона (срібла) в інтегральне значення енергії Ґіббса утворення i-того однофазного складу РЕ, табл. 1.

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

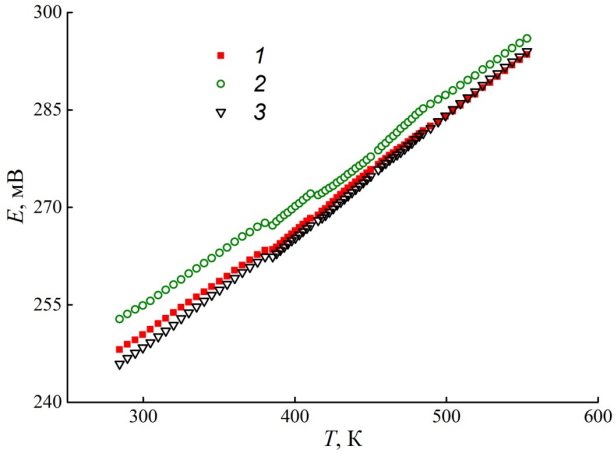


Рис. 2.Температурні залежності $E=f(T)$ ЕХК із позитивними електродами складів:
1 – $(Ag_9GaSe_6)_{0,3}(Ag_8GeSe_6)_{0,7}$; *2* – $Ag_{17}GaGeSe_{12}$, *3* – $(Ag_9GaSe_6)_{0,7}(Ag_8GeSe_6)_{0,3}$

Fig. 2. Dependences EMF *vs.* temperature of the electrochemical cells constituting positive electrodes of compositions:
1 – $(Ag_9GaSe_6)_{0.3}(Ag_8GeSe_6)_{0.7}$; *2* – $Ag_{17}GaGeSe_{12}$, *3* – $(Ag_9GaSe_6)_{0.7}(Ag_8GeSe_6)_{0.3.}$

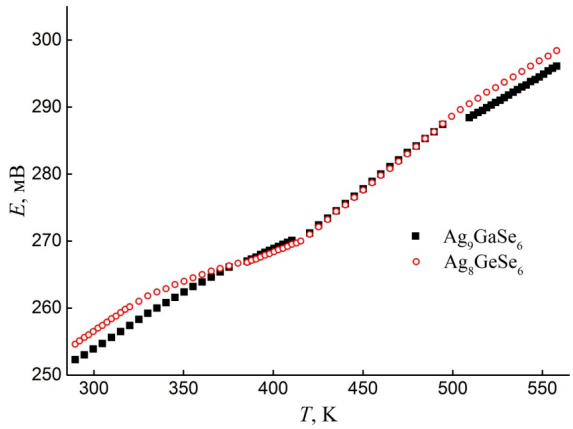


Рис. 3. Температурні залежності $E=f(T)$ ЕХК із позитивними електродами сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6

Fig. 3. Temperature dependences of EMF *vs.* temperature of the electrochemical cell with positive electrodes of the Ag_9GaSe_6 and Ag_8GeSe_6 compounds.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості фаз системи Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6

Table 1

Thermodynamic properties phases of the Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 system.

	Рівняння температурних змін парціальних енергій Ґіббса потенціалвизначаючого елемента (срібла)	$-\Delta_f\overline{G^\circ}$	$-\Delta_f\overline{H^\circ}$	$T\Delta_f\overline{S^\circ}$
		кДж·моль$^{-1}$		
x=0	$\Delta\bar{G}=-(19{,}98\pm0{,}05)-(15{,}78\pm0{,}14)\cdot10^{-3}T$, $290\le T\le375$	24,48±0,15	19,78±0,25	4,70±0,28
	$\Delta\bar{G}=-(21{,}14\pm0{,}05)-(12{,}00\pm0{,}12)\cdot10^{-3}T$, $385\le T\le412$	24,72±0,17	21,14±0,25	3,58±0,24
	$\Delta\bar{G}=-(17{,}34\pm0{,}03)-(21{,}04\pm0{,}06)\cdot10^{-3}T$, $420\le T\le495$	23,61±0,16	17,34±0,23	6,27±0,32
	$\Delta\bar{G}=-(20{,}05\pm0{,}04)-(15{,}27\pm0{,}08)\cdot10^{-3}T$, $508\le T\le559$	24,60±0,15	20,05±0,25	4,55±0,37
x=0,3	$\Delta\bar{G}=-(18{,}93\pm0{,}03)-(16{,}84\pm0{,}07)\cdot10^{-3}T$, $284\le T\le380$	23,95±0,14	18,93±0,24	5,02±0,29
	$\Delta\bar{G}=-(18{,}16\pm0{,}05)-(18{,}60\pm0{,}13)\cdot10^{-3}T$, $385\le T\le410$	23,70±0,14	18,16±0,23	5,54±0,30
	$\Delta\bar{G}=-(17{,}90\pm0{,}05)-(19{,}14\pm0{,}12)\cdot10^{-3}T$, $415\le T\le450$	23,60±0,14	17,90±0,22	5,71±0,31
	$\Delta\bar{G}=-(18{,}40\pm0{,}11)-(18{,}06\pm0{,}23)\cdot10^{-3}T$, $455\le T\le482$	23,77±0,14	18,40±0,24	5,38±0,30
	$\Delta\bar{G}=-(18{,}41\pm0{,}06)-(18{,}04\pm0{,}11)\cdot10^{-3}T$, $485\le T\le553$	23,78±0,14	18,41±0,24	5,38±0,30
x=0,5	$\Delta\bar{G}=-(20{,}04\pm0{,}03)-(15{,}23\pm0{,}09)\cdot10^{-3}T$, $284\le T\le380$	24,58±0,15	20,91±0,28	4,54±0,37
	$\Delta\bar{G}=-(18{,}67\pm0{,}07)-(18{,}49\pm0{,}18)\cdot10^{-3}T$, $385\le T\le410$	24,18±0,15	18,66±0,24	5,51±0,30
	$\Delta\bar{G}=-(19{,}20\pm0{,}08)-(16{,}87\pm0{,}18)\cdot10^{-3}T$, $415\le T\le450$	24,23±0,16	19,20±0,25	5,03±0,29
	$\Delta\bar{G}=-(17{,}42\pm0{,}06)-(20{,}85\pm0{,}12)\cdot10^{-3}T$, $455\le T\le482$	23,63±0,14	17,42±0,22	6,22±0,35
	$\Delta\bar{G}=-(20{,}01\pm0{,}08)-(15{,}46\pm0{,}14)\cdot10^{-3}T$, $485\le T\le553$	24,62±0,14	20,01±0,26	4,61±0,37

Таблиця 1
Table 1

x=0,7	$\Delta\bar{G}=-(19{,}51\pm0{,}02)-(15{,}56\pm0{,}04)\cdot10^{-3}T$, $284\leq T\leq380$	24,14±0,14	19,51±0,26	4,64±0,37
	$\Delta\bar{G}=-(18{,}12\pm0{,}05)-(18{,}95\pm0{,}13)\cdot10^{-3}T$, $385\leq T\leq410$	23,76±0,15	18,12±0,23	5,65±0,31
	$\Delta\bar{G}=-(17{,}92\pm0{,}08)-(19{,}34\pm0{,}19)\cdot10^{-3}T$, $415\leq T\leq450$	23,68±0,15	17,92±0,23	5,76±0,31
	$\Delta\bar{G}=-(19{,}14\pm0{,}08)-(16{,}60\pm0{,}17)\cdot10^{-3}T$, $455\leq T\leq482$	24,09±0,15	19,14±0,25	4,95±0,29
	$\Delta\bar{G}=-(19{,}00\pm0{,}07)-(16{,}85\pm0{,}14)\cdot10^{-3}T$, $485\leq T\leq553$	24,02±0,15	19,00±0,25	5,02±0,29
x=1	$\Delta\bar{G}=-(19{,}41\pm0{,}03)-(17{,}84\pm0{,}09)\cdot10^{-3}T$, $289\leq T\leq318$	24,72±0,17	19,40±0,27	5,32±0,30
	$\Delta\bar{G}=-(21{,}79\pm0{,}03)-(10{,}26\pm0{,}09)\cdot10^{-3}T$, $385\leq T\leq416$	24,85±0,18	21,79±0,32	3,06±0,21
	$\Delta\bar{G}=-(17{,}19\pm0{,}03)-(11{,}20\pm0{,}06)\cdot10^{-3}T$, $420\leq T\leq510$	20,53±0,11	17,99±0,23	3,34±0,22
	$\Delta\bar{G}=-(20{,}09\pm0{,}04)-(15{,}60\pm0{,}08)\cdot10^{-3}T$, $510\leq T\leq562$	25,55±0,20	20,90±0,30	4,65±0,28

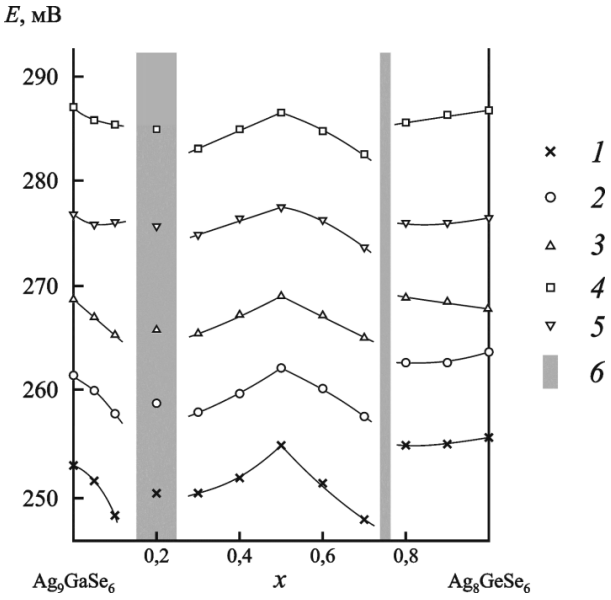


Рис. 4. Концентраційні зміни ЕРС ЕХК C | Ag | SE | $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ $(Ag_8GeSe_6)_x$ | C, x = 0; 0,05; 0,1; … 1,0 системи Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6 з однофазним складом позитивних електродів за T=const ((*1*) – 298 К, (*2*) – 341 К, (*3*) – 395 К, (*4*) – 445 К, (*5*) – 495 К) інтервалу 280–500 К, (*6*) – двофазні ділянки

Fig. 4. Concentration dependences of EMF of the electrochemical cells C | Ag | SE | $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ $(Ag_8GeSe_6)_x$ | C, x = 0; 0.05; 0.1; … 1.0 of the Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6 system with single-phase composition of electrodes at T=const ((*1*) – 298 K, (*2*) – 341 K, (*3*) – 395 K, (*4*) – 445 K, (*5*) – 495 K) of the range 280–500 K, (*6*) – two-phase regions.

На рис. 4 зображено концентраційні зміни величин ЕРС 12 ЕХК із РЕ системи (I) для п'яти довільно обраних температур інтервалу 280–500 К. Плавний хід ліній проведених через точки значень ЕРС ЕХК в інтервалах $0\leq x\leq0{,}15$ та $0{,}83\leq x\leq1$ визначає межі твердих розчинів на основі сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6, відповідно. З'єднувальні лінії точок в інтервалі $0{,}25\leq x\leq0{,}73$ складаються з двох частин, що перетинаються в точці максимуму за x=0,5. Це свідчить про утворення в (I) за T<600 К тетрарної сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{16}$ із широкою областю гомогенності. Зі зниженням температури дотичні до з'єднувальних ліній в точці x=0,5 перетинаються під меншим кутом. Така закономірність є результатом змін у розміщенні катіонів у пустотах елементарної комірки сполуки від статистичного до упорядкованого. Розрив розчинності між твердими розчинами на основі тернарних та тетрарної сполук (двофазні сплави) охоплює, оціночно, інтервали $0{,}15\leq x\leq0{,}25$ та $0{,}73\leq x\leq0{,}77$.

Таким чином, рівноважний T–x простір системи Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6 за T<600 К характеризується тетрарною сполукою формульного складу $Ag_{17}GaGeSe_{12}$, твердими розчинами на її основі в межах $0{,}25\leq x\leq0{,}73$,

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

твердими розчинами на основі тернарних сполук $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ для $0 \le x \le 0{,}15$ та $(Ag_8GeSe_6)_x$ для $0{,}83 \le x \le 1$, двома двофазними ділянками, оціночно, в інтервалах $0{,}15 \le x \le 0{,}25$ та $0{,}73 \le x \le 0{,}77$.

2. Термодинамічні властивості сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$

Системи Ag_8GeSe_6–Se, Ag_9GaSe_6–Se, $AgGaSe_2$–Se та Ag_8GeSe_6 –$AgGaSe_2$ є квазібінарні і в концентраційному просторі системи Ag–Ga–Ge–Se утворюють метастабільну за $T \le 600$ К квазітетрарну систему Ag_8GeSe_6–$AgGaSe_2$–Se–Ag_9GaSe_6 (II), рис. 5. Рівноважна за $T \le 600$ К ділянка (II) ділиться площиною квазіпотрійної системи $Ag_{17}GaGeSe_{12}$–$AgGaSe_2$–Se (III) на дві частини: $Ag_{17}GaGeSe_{12}$–$AgGaSe_2$–Se–Ag_8GeSe_6 (IV) та $Ag_{17}GaGeSe_{12}$–$AgGaSe_2$–Se–Ag_9GaSe_6. Просторове положення (IV) відносно точки Ag використано для з'ясування рівняння сумарної потенціалвизначаючої реакції:

$$8Ag + Ag_8GeSe_6 + 4Se + AgGaSe_2 = Ag_{17}GaGeSe_{12} \qquad (R1)$$

утворення тетрарної фази в $R(Ag^+)$ ділянці РЕ ЕХК в інтервалі 415–450 К.

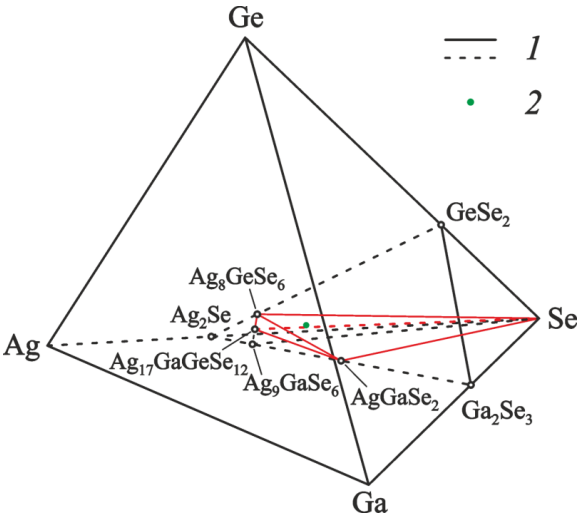


Рис. 5. Фазові рівноваги системи Ag–Ga–Ge–Se в частині Ag_8GeSe_6–Ag_9GaSe_6–Se–$AgGaSe_2$ за $T \le 600$ К: *1* – лінії двофазних рівноваг, *2* – склад позитивного електроду ЕХК

Fig. 5. Phase equilibria of the Ag–Ga–Ge–Se system in the Ag_8GeSe_6–Ag_9GaSe_6–Se–$AgGaSe_2$ part at $T \le 600$ K: *1* is lines of two-phase equilibria, *2* is the composition of the positive electrode of the electrochemical cell.

Рівняння температурної залежності ЕРС реакції (R1) має вигляд:

$$E/\text{мВ} = (276{,}78 \pm 0{,}39) + (162{,}72 \pm 0{,}86) \cdot 10^{-3} T/\text{К}. \qquad (1)$$

Енергію Ґіббса, ентальпію та ентропію реакції (R1) розраховували за формулами:

$$\Delta_r G = -z \cdot \text{F} \cdot E, \qquad (2)$$

$$\Delta_r H = -z \cdot \text{F} \cdot [E - (dE/dT) \cdot T], \qquad (3)$$

$$\Delta_r S = z \cdot \text{F} \cdot (dE/dT), \qquad (4)$$

де $z = 8$ – число електронів, що беруть участь у реакції (R1), F – число Фарадея, E – ЕРС комірки.

Враховуючи рівняння (2)–(4), значення стандартних термодинамічних функцій реакції (R1) у стандартному стані (T=298 К та $p=10^5$ Па) мають вигляд:

$$\Delta_r G^\circ = -(251{,}1 \pm 0{,}6) \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$\Delta_r H^\circ = -(213{,}6 \pm 1{,}6) \text{ кДж·моль}^{-1} \text{ та}$$

$$\Delta_r S^\circ = (125{,}6 \pm 3{,}4) \text{ Дж·(моль·К)}^{-1}.$$

Енергія Ґіббса, ентальпія та ентропія реакції (R1) пов'язані з енергією Ґіббса, ентальпією та ентропією сполук та простих речовин Ag і Se співвідношеннями:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} - \Delta_f G^\circ_{Ag_8GeSe_6} - \Delta_f G^\circ_{AgGaSe_2}, \quad (5)$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} - \Delta_f H^\circ_{Ag_8GeSe_6} - \Delta_f H^\circ_{AgGaSe_2}, \quad (6)$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} - 8S^\circ_{Ag} - S^\circ_{Ag_8GeSe_6} - 4S^\circ_{Se} - S^\circ_{AgGaSe_2}. \quad (7)$$

Із рівнянь (5)–(7) отримаємо:

$$\Delta_f G^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} = \Delta_f G^\circ_{Ag_8GeSe_6} + \Delta_f G^\circ_{AgGaSe_2} + \Delta_r G^\circ, \quad (8)$$

$$\Delta_f H^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} = \Delta_f H^\circ_{Ag_8GeSe_6} + \Delta_f H^\circ_{AgGaSe_2} + \Delta_r H^\circ, \quad (9)$$

$$S^\circ_{Ag_{17}GaGeSe_{12}} = 8S^\circ_{Ag} + S^\circ_{Ag_8GeSe_6} + 4S^\circ_{Se} + S^\circ_{AgGaSe_2} + \Delta_r S^\circ. \quad (10)$$

Враховуючи (8)–(10), дані про термодинамічні властивості елементів Ag, Ga, Ge, Se та сполук Ag_8GeSe_6 та $AgGaSe_2$ [8], розраховано значення термодинамічних функцій тетрарної сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$. Отримані значення наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Стандартні термодинамічні властивості сполук системи Ag–Ga–Ge–Se за T=298 К

Table 2

Standard thermodynamic properties of selected compounds of the Ag–Ga–Ge–Se system at. T=298 K.

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Література
	кДж·моль$^{-1}$		Дж·(моль·К)$^{-1}$	
Ag	0	0	42,677	[8]
Ga	0	0	40,828	[8]
Ge	0	0	31,087	[8]
Se	0	0	42,258	[8]
Ag_8GeSe_6	288,0 ± 2,3	255,0 ± 2,8	734,6 ± 30,4	[9]
$AgGaSe_2$	237,0 ± 3,4	239,4 ± 5,6	159,6 ± 11,2	[9]
$Ag_{17}GaGeSe_{12}$	776,1 ± 6,3	708,8 ± 10,0	1530,2 ± 44,9	Наші дані

Враховуючи отримані дані, залежність енергії Ґіббса утворення сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ у температурному інтервалі 415–450 К описує рівняння:

$$\Delta_f G_{Ag_{17}GaGeSe_{12}}/(\text{кДж·моль}^{-1}) = -(708{,}8 \pm 10{,}0) - (225{,}7 \pm 1{,}9) \cdot 10^{-3} T/\text{К}. \quad (11)$$

3. Електропровідність $Ag_{17}GaGeSe_{12}$

Значення температурних залежностей загальної ($\sigma_{заг}$) електровідності та чисел перенесення в інтервалі 290–380 К зображено на рис. 6. Температурну залежність іонної (σ_i) провідності в напівлогарифмічних координатах наведено на рис. 7. З рис. 7 слідує, що кристалічна структура $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ зазнає змін при 330 та 349 К. Розраховані значення енергії активації (ΔW) провідності по катіонам срібла в температурних інтервалах 298–330 К, 330–349 К та 352–379 К становлять 0,251 еВ; 0,175 еВ та 0,252 еВ, відповідно.

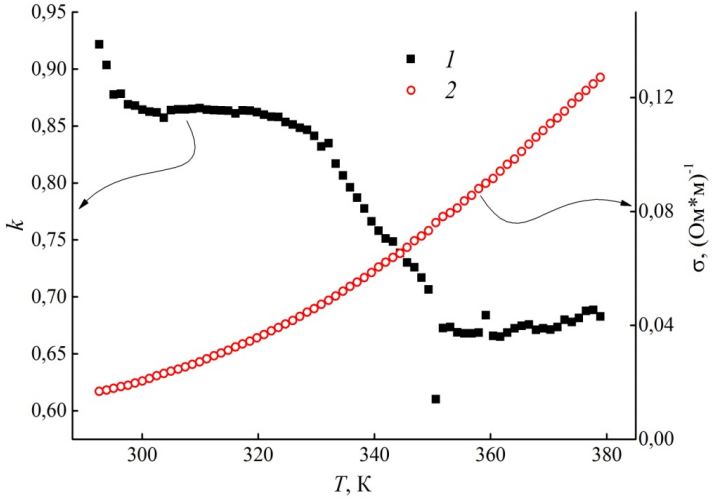


Рис. 6. Температурні залежності чисел перенесення (*1*) та питомої загальної провідності (*2*) зразка $Ag_{17}GaGeSe_{12}$

Fig. 6. The temperature dependences of transfer numbers (*1*) and total specific conductivity (*2*) of the $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ sample.

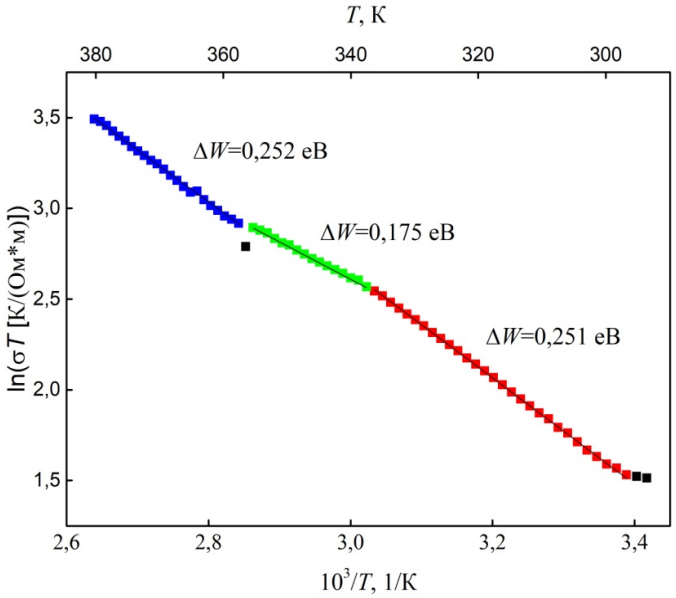


Рис. 7. Напівлогарифмічна залежність іонної (Ag^+) провідності сполуки $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ як функція оберненої температури

Fig. 7. Semi-logarithmic dependence of ionic (Ag^+) conductivity of the $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ compound as a function of inverse temperature.

Дифрактограма рівноважного сплаву еквімолярної суміші сполук Ag_9GaSe_6 та Ag_8GeSe_6 (рис. 1), числові значення $\sigma_{заг}=f(T)$, $\sigma_i=f(T)$ та значення чисел перенесення як функція температури характеризують $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ як нову суперіонну фазу.

ВИСНОВКИ. Рівноважний *T*–*x* простір системи Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 за $T\leq600$ К характеризується тетрарною сполукою $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ (I) із широкою областю гомогенності в межах 25–75 мол.% тернарних фаз. Фаза (I) кристалізується в кубічній сингонії (ПГ $F\bar{4}3m$) із параметром ґратки *a*=11,0361 Å. Тетрарній сполуці та твердому розчину на її основі властивий поліморфізм, пов'язаний з різним заповненням катіонами кристалографічних пустот ґратки в температурних інтервалах 284–380 К, 385–410 К, 415–450 К, 455–482 К та 485–553 К. На постійному струмі двозондовим методом досліджено електро- та масоперенесення в (I) у температурному інтервалі 290–380 К. Значення чисел перенесення є функцією температури і змінюється від ~0,92 за *T*=290 К до ~0,67 за *T*=380 К. Енергія активації іонної (Ag^+) провідності в температурних інтервалах 298–330 К, 330–349 К та 352–379 К становить 0,251 еВ; 0,175 еВ та 0,252 еВ, відповідно. Для (I) розраховано значення основних термодинамічних функцій в стандартному стані: $\Delta_f G^\circ = -(774{,}1 \pm 6{,}3)$ кДж·моль$^{-1}$, $\Delta_f H^\circ = -(708{,}8 \pm 10{,}0)$ кДж·моль$^{-1}$ та $S^\circ = (1530{,}2 \pm 44{,}9)$ Дж·(моль·К)$^{-1}$.

Поліморфізм встановлено також у рівноважних тернарних фазах Ag_9GaSe_6 (II) та Ag_8GeSe_6 (III). Кристалічна структура (II) та (III) є різною в температурних інтервалах 290–375 К, 385–412 К, 420–495 К, 508–559 К та 289–318 К, 385–416 К, 420–510 К, 510–562 К, відповідно.

Роботу виконано в межах держбюджетних тем: "Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів із пролонгованим ресурсом експлуатації" (№ державної реєстрації 0121U109620) та "Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості наноrозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем" (№ державної реєстрації 0120U102184).

THERMODYNAMICALLY STABLE PHASES OF THE Ag_9GaSe_6 – Ag_8GeSe_6 SYSTEM AT T<600 K AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

***M.V. Moroz*[1,*], *P.Yu. Demchenko*[2], *M.V. Prokhorenko*[3], *L.V. Soliak*[1], *S.V. Prokhorenko*[3], *O.V. Reshetnyak*[2]**

[1] *National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, 33028, Ukraine*
[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine*
[3] *Lviv Polytechnic National University, Lviv,79013, Ukraine*
[*] *e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua*

The synthesis of thermodynamically stable phases of the Ag_9GaSe_6–Ag_8GeSe_6 (I) system at *T*<600 K were performed in the electrochemical cells (ECCs): (−) C | Ag | SE | R(Ag^+) | PE | C (+), where C is graphite, Ag is the left (negative) electrode, SE is the purely Ag^+ ion conducting solid electrolyte (Ag_2GeS_3-glass), PE is the right (positive) electrode, and R(Ag^+) is the region of PE that contact with SE. PEs of ECCs were

prepared from finely ground non-equilibrium mixtures of the compounds $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ and $(Ag_8GeSe_6)_x$, x=0.05, 0.1, 0.2, … , 0.9. Shifted from the left electrode to the R(Ag^+) region for thermodynamic reasons Ag^+ ions acted as the nucleation centers for the equilibrium phases of the x compositions, that is as the catalysts for reconstruction of the metastable mixtures of ternary compounds.

The reproducibility of the EMF vs T dependences in the heating-cooling cycles is a result of the completion of reconstruction in the R(Ag^+) region. Experimental dependences EMF vs T of ECCs with PE of mixtures of compounds indicated x, ECCs with PE of the Ag_9GaSe_6 and Ag_8GeSe_6 compounds are characterized by several discrete linear regions with different temperature intervals and functional dependences on temperature. The equations of the temperature dependences of the partial Gibbs energies of Ag-component in alloys for each discrete section of the specific x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 were established for the first time and values of the standard partial functions $\Delta_f\overline{G^\circ}$, $\Delta_f\overline{H^\circ}$, and $T\Delta_f\overline{S^\circ}$ were calculated. The bypass lines drawn through the points of EMF values of the cells at T=const for arbitrarily selected temperatures 298 K, 341 K, 395 K, 445 K, and 495 K in the range 280-500 K determine the phase composition of the equilibrium T-x space of (I) as: a solid solution based on compound $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ in the range of $0.25 \le x \le 0.75$, solid solutions based on the compounds $(Ag_9GaSe_6)_{1-x}$ for $0 \le x \le 0.15$ and $(Ag_8GeSe_6)_x$ for $0.83 \le x \le 1$, and two two-phase sections in the ranges $0.15 \le x \le 0.25$ and $0.73 \le x \le 0.77$. Some parameters of the crystal structure, the values of the total and ionic components of conductivity, the transfer numbers in the range of 290–380 K, and the integral values of the standard thermodynamic functions of the $Ag_{17}GaGeSe_{12}$ compound were established for the first time.

Keywords: Ag-containing compounds, Thermodynamic properties, Phase equilibria, Metastable state, EMF method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jiang B., Qiu P., Chen H. et al. An Argyrodite-Type Ag_9GaSe_6 Liquid-like Material with Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance. *Chem. Commun.,* 2017. Vol. 53. P. 11658–11661, doi:10.1039/C7CC05935C.
2. Xingyue Q., Jing C., Kai G. Thermal Stability of Ag_9GaSe_6 and Its Potential as a Functionally Graded Thermoelectric Material. *Chem. Eng. J.,* 2019. Vol. 374. P. 494–501. doi:10.1016/j.cej.2019.05.179.
3. Shen X., Yang C.-C., Liu Y. et al. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag_8GeSe_6. *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 2019. Vol. 11. P. 2168–2176. doi:10.1021/acsami.8b19819.
4. Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V. The Phase Equilibria in the Quasi-Ternary Ag_2Se-Ga_2Se_3-$GeSe_2$ System. *J. Alloys Compd.,* 1997. Vol. 260. P. 111–120. doi:10.1016/S0925-8388(97)00166-7.
5. Олексеюк І., Парасюк О., Піскач Л. та ін. *Квазіпотрійні халькогенідні системи*. Луцьк: Вежа. 1999. Т. 1. 164 с.
6. Мороз М. В. Автореф. докт. дис. *Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі*. Львів: ЛНУ ім. Івана Франка. 2021. 40 с.

7. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V. et al. Physical Properties of Glasses in the Ag_2GeS_3-AgBr System. *Phys. Solid State,* 2013. Vol. 55. P. 1613–1618. doi:10.1134/S1063783413080209.
8. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley, 1995.
9. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides. In *Electromotive force and measurement in several systems*; (Ed. Kara S.). InTech, 2011. P. 57–78.

REFERENCES

1. Jiang B., Qiu P., Chen H. et al. An Argyrodite-Type Ag_9GaSe_6 Liquid-like Material with Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance. *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53:11658–11661, doi:10.1039/C7CC05935C.
2. Xingyue Q., Jing C., Kai G. Thermal Stability of Ag_9GaSe_6 and Its Potential as a Functionally Graded Thermoelectric Material. *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 374: 494–501. doi:10.1016/j.cej.2019.05.179.
3. Shen X., Yang C.-C., Liu Y. et al. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag_8GeSe_6. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11: 2168–2176. doi:10.1021/acsami.8b19819.
4. Olekseyuk I.D., Gorgut G.P., Parasyuk O.V. The Phase Equilibria in the Quasi-Ternary Ag_2Se-Ga_2Se_3-$GeSe_2$ System. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 260: 111–120. doi:10.1016/S0925-8388(97)00166-7.
5. Olekseyuk I., Parasyuk O., Piskach L. et al. Quasi-triple chalcogenide systems. Lutsk, Vezha. 1999. Vol. 1. 164 [in Ukrainian].
6. Moroz M.V. D.Sc. thesis Thermodynamic properties of chalcogenides and chalcohalides of some transition metals and phase diagrams of the systems based thereon. Lviv, Ivan Franko National University of Lviv. 2021. 40 [in Ukrainian].
7. Moroz M.V., Demchenko P.Yu., Prokhorenko S.V. et al. Physical Properties of Glasses in the Ag_2GeS_3-AgBr System. *Phys. Solid State* 2013. Vol. 55:1613–1618. doi:10.1134/S1063783413080209.
8. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Wiley, 1995.
9. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides. In *Electromotive force and measurement in several systems*; (Ed. Kara S.). InTech, 2011. 57–78.

Стаття надійшла 01.06.2022.

УДК 544.1 doi: 10.33609/2708-129X.88.05.2022.37-68

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ НЕКАРБОНІЗОВАНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Є. О. Коломієць*, Ю. С. Дзязько

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
**e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

Проведено літературний аналіз джерел, у яких описано некарбонізовані рослинні матеріали (зокрема, целюлозу з різних рослин та її похідні) як сорбенти на токсичні йони (Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} тощо) та органічні сполуки, в тому числі нафтопродукти. Перевага рослинної некарбонізованої сировини та сорбційних матеріалів на її основі – це легкість отримання з дешевих та доступних рослинних матеріалів (часто з сільськогосподарських відходів), при цьому поглинуті нафтопродукти можна відокремити від таких сорбентів пресуванням, а сорбенти використати повторно. Недоліком є різний склад, залежно від регіону зростання. Використання недорогих матеріалів як матриці для композиційного сорбенту дозволяє широко використовувати такий матеріал для доочищення та/або як основний метод очищення водних розчинів для потреб споживачів. Зокрема, проаналізовано додавання неорганічних дрібнодисперсних сполук (зокрема, оксидів графену) та органічних модифікаторів до некарбонізованої рослинної сировини для функціоналізації її поверхні.

Модифікування поверхні надає сорбенту гідрофобних властивостей та/або призводить до отримання композиційного сорбенту, що має вищу сорбційну ємність (порівняно з немодифікованими сорбентами) відносно цільових забруднюючих речовин. У ролі модифікаторів автори досліджень пропонують використовувати жирні кислоти, оксид цинку, полісилоксани, триметиламін та інші сполуки. Також розглянуто вплив пористої структури целюлози на її властивості як елемента композиційного сорбенту. Наявність функціональних груп у рослинних матеріалах, зокрема у біополімерах, дозволяє застосовувати їх як дешеві аніонообмінники. Для збільшення кількості іонообмінних груп автори досліджень пропонують функціоналізувати поверхню, що призводить до збільшення кількості, наприклад, сульфогруп, що в свою чергу збільшує іонообмінну ємність такого іонообмінного матеріалу чи композиту на його основі.

При застосуванні модифікованих гідрофобних біосорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь є можливою регенерація сорбентів механічним шляхом, тобто безреагентним способом. Це надає можливість багаторазового використання біосорбентів з однієї сторони, та якомога повного вилучення цінних продуктів — сорбованих вуглеводнів.

Ключові слова: некарбонізований рослинний матеріал, сорбція, наночастинки, композиційний сорбент.

ВСТУП. Найбільш розповсюдженим способом очищення стоків комунальних та промислових підприємств від забруднень є біологічний метод з використанням активного мулу [1]. Проте найпростіші: грибки, водорості тощо, які містяться у мулі, є дуже чутливими до наявності у воді речовин, які сприяють їхньому неконтрольованому розмноженню, або токсичних сполук, які є шкідливими для них. У першому випадку постає проблема утилізації надлишку активного мулу, а у другому – його деградації. Саме тому за наявності у воді речовин, які негативним чином впливають на мул, доцільним є застосування методів розділення, найбільш розповсюдженими з яких є: хімічне осадження [2, 3], мембранна фільтрації [4, 5], іонний обмін та адсорбція [6, 7], коагуляція з подальшою адсорбцією іонних та молекулярних компонентів на скоагульованих частинках [8, 9].

За винятком коагуляції, яка пов'язана з використанням значної кількості реагентів та їхньою незворотною втратою, вказані методи застосовують здебільшого для очищення відносно невеликих об'ємів води. Хімічне осадження, яке у багатьох випадках потребує агресивних реагентів, може бути застосованим не для всіх речовин і не забезпечує зниження вмісту небажаних компонентів до гранично допустимої концентрації. Для мембранної фільтрації, особливо за великих тисків, необхідними є коштовні матеріали та обладнання.

Видалення небажаних компонентів з води методами адсорбції та іонного обміну пов'язано з використанням адсорбційних матеріалів, як правило, синтетичних і достатньо коштовних. Серед полімерних сорбентів найпоширенішими є іонообмінні смоли, а серед неорганічних – фосфати та оксиди багатовалентних металів, а також активоване вугілля. Для надання сорбентам певних властивостей або для посилення вже наявних використовують органо-неорганічні матеріали: до поверхні неорганічних сорбентів прививають функціональні групи [10], отримують матеріали типу ядро – оболонка [11] та органо-неорганічні полімери [12], де неорганічні фрагменти вбудовані до основного ланцюга або прищеплені до нього. Іншим підходом є введення до попередньо сформованої полімерної матриці частинок неорганічного іоніту – як правило, в ролі матриці використовують комерційні іонообмінні смоли [13–17] (аналогічний підхід застосовують й для мембран, призначених для електро- [18] та баромембранного [19] розділення). Застосовують також неорганічні композити [20–22], зокрема й такі, які містять новітні вуглецеві наноматеріали [21, 22].

Методи адсорбції та іонного обміну можна адаптувати й до великих об'ємів води, що потребує очищення. Для цього доцільно використовувати доступні та дешеві "low cost" матеріали, серед яких особливе місце займають рослинні відходи сільськогосподарського виробництва, основу яких становить целюлоза [23, 24]. Їхня перевага полягає не лише у дешевизні та доступності, але й у можливості використання їх за мінімального попереднього оброблення, що не передбачає карбонізацію, яка, зазвичай, потребує високотемпературного термооброблення [25] або застосування агресивних реагентів [26]. Для покращення сорбційних властивостей целюлозу модифікують різними наповнювачами.

Мета цього огляду – встановлення впливу хімічного оброблення та модифікування на функціональні властивості некарбонізованих сорбентів, отриманих з рослинної сировини.

Целюлоза рослинного походження

Целюлозу було відкрито Ансельмом Пайеном у 1838 році. Він вперше виділив цю речовину з деревини та встановив її хімічну формулу $(C_6H_{10}O_5)n$. Целюлоза є основною складовою клітинних стінок рослин – саме ця речовина забезпечує їхню механічну міцність. Цей біополімер складається з лінійних ланцюгів від кількох сотень до багатьох тисяч ланцюгів D-глюкози, які по черзі обертаються [27–30] (рис. 2). З'єднання фрагментів глюкози забезпечує β(1→4)-глікозидний зв'язок. Це відрізняє целюлозу від інших біополімерів, таких як крохмаль глікоген, для яких притаманні α(1 → 4)-глікозидні зв'язки. На відміну від інших полісахаридів, макромолекули яких скручені, конформації макромолекул целюлози є переважно видовженими.

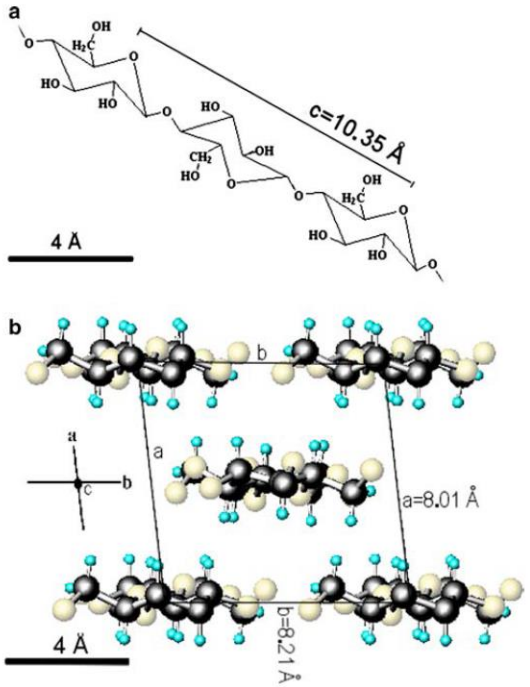


Рис. 1. Фрагменти, які повторюються в макромолекулі целюлози уздовж осей c (a), a та b (б) [30]. Відтворено за дозволом видавництва Springer.

Fig. 1. Fragments that repeat in the cellulose macromolecule along the c (a), a, and b (b) axes [30]. Reproduced with permission from Springer.

Для рослинної целюлози притаманна ієрархічна будова (рис. 2 [29]). Макромолекули утворюють мікрофібрили, діаметр яких становить 3–10 нм, а довжина – 50–60 нм і більше. Вони являють собою паракристалічні ансамблі з кількох окремих макромолекул (близько 36 у судинних рослин) [28]), які пов'язані між собою водневими зв'язками та силами Ван дер Ваальса. Діаметр мікрофібрил становить 30–150 нм. Мікрофібрили утворюють макрофібрили, діаметр яких становить кілька десятків нанометрів. Поперечне зшивання мікрофібрил у макрофібрилах забезпечується гліканами (геміцелюлозою) та пектинами. Нарешті, макрофібрили упаковані у волокна.

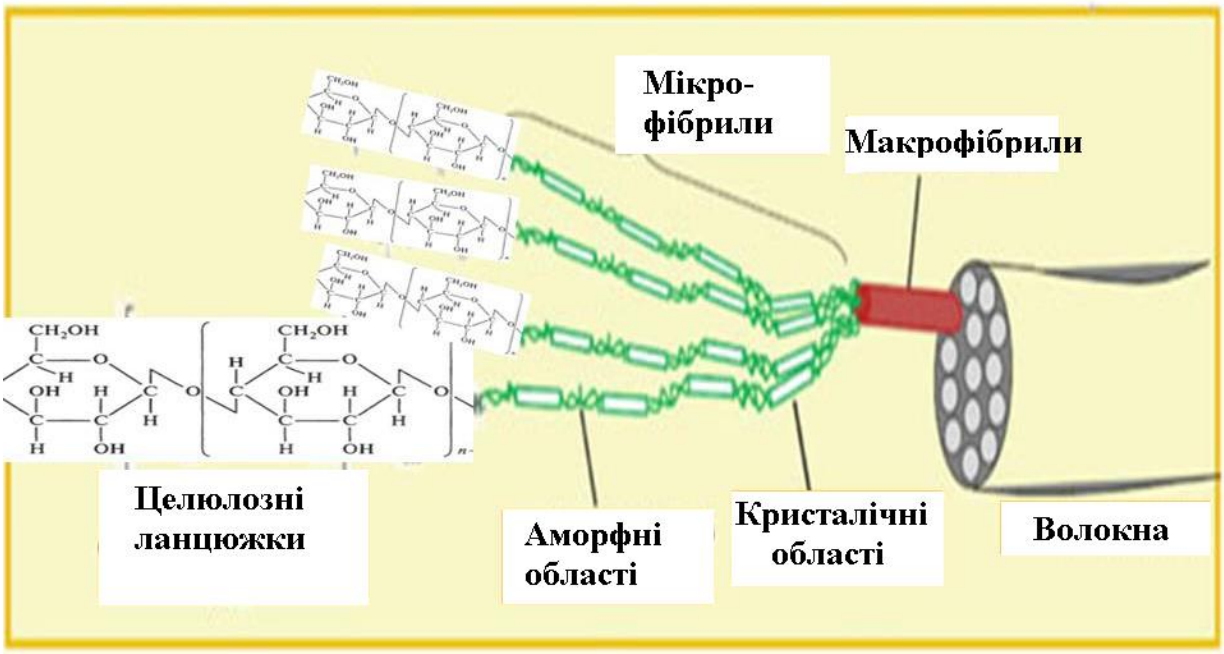


Рис. 2. Ієрархічна будова целюлози [29]. Відтворено та адаптовано з дозволу видавництва Springer.

Fig. 2. Hierarchical structure of cellulose [29]. Reproduced and adapted with permission from Springer.

Мікрофібрили включають кристалічні та аморфні області, які чергуються. Кристалічність реалізується лише всередині нанорозмірних мікрофібрил; на периферії розташування макромолекул стає більш хаотичним. Целюлоза у вищих рослин кристалізується в моноклінній сингонії (просторова група P21), полімерні ланцюги розташовані уздовж осі c (див. рис. 1).

Рослинна целюлоза містить велику кількість домішок, основними з яких є геміцелюлоза, пектин та лігнін (табл. 1) [30]. Кристалічність, яку обчислюють як масову частку кристалічних областей у чистій целюлозі, є досить низькою, за винятком конопляних волокон. Цікаво, що для сільськогосподарських культур виявлено високу кристалічність на відміну від деревини. Як правило, кристалічність деревної сировини становить 40–50% [31]. Слід підкреслити низький ступінь кристалічності харчової добавки – комерційної целюлози Авіцель [30]. Цей тип целюлози позиціонують як кристалічний матеріал. Проте згідно [32], його кристалічність знаходиться у межах 37–93%.

Багаторівнева структура рослинної целюлози зумовлює особливості її пористої структури. Це питання розглянуто далі.

Таблиця 1
Table 1.

Вміст компонентів (мас. %) у целюлозі рослинного походження та її кристалічність (на основі даних [30])

Content of components (wt.%) in cellulose of plant origin and its crystallinity (based on data [30]).

Сировина	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін	Пектин	Віск	Мінерали	Кристаліч-ність
Кукурудзяні качани	33	28	13	1	3	7	100
Ялина норвезька	52	23	22	3	0	0	67
Конопляні волокна	65	11	5	5	0	4	96
Фільтрувальний папір	88	7	0.3	2	0	0	68
Целюлоза Авіцель	91	4	0.3	1	0	0	47

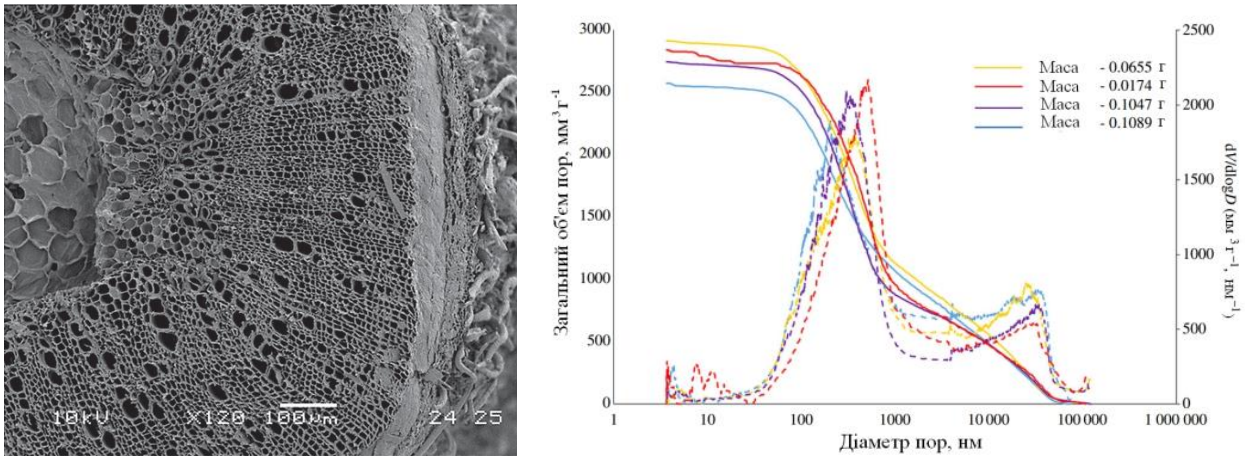
Пориста структура целюлози

Сировина, яку використовують як основу (або ключовий компонент композиційного сорбенту), повинна відповідати таким вимогам: доступність, відтворюваність фізико-хімічних властивостей від однієї партії сировини до іншої, а також стійкість при хімічному обробленні. До фізико-хімічних характеристик, які відіграють визначальну роль у синтезі композитів, перш за все відносять пористість целюлози, оскільки частинки модифікатора осаджують саме у порах.

Для рослинної целюлози характерною є наявність пор у широкому діапазоні: від мікропор до порожнин мікронних розмірів – останні помітні на СЕМ-зображенні (рис. 3 а), яке було отримано для стебла коноплі [33]. Пори розміром від 10 мкм притаманні основній тканині паренхімі, яка нагадує мереживо. Порожнини мікронних розмірів видно на диференційному розподілі пор за радіусами (рис. 3 б).

Менші пори відносять до інших тканин: епідермісу, провідних тощо. Враховуючи неоднорідність пористої структури різних тканин, порограми зразків стебел різної маси повністю не відтворюються, хоча мають схожий вигляд. Слід зазначити, що проблему відтворюваності пористості та інших фізико-хімічних характеристик рослинної сировини можна частково вирішити за рахунок вивчення та корегування факторів, які впливають на ріст і розвиток рослин: фізико-хімічного аналізу ґрунту, добрив, води та повітря. В сучасних умовах ці параметри можуть бути контрольованими для відтворювання з року в рік. Проте важливим фактором, який впливає на фізико-хімічні характеристики рослинної сировини, зокрема на пористість, є, безсумнівно, погодні умови, які контролювати

неможливо. Тому повна відтворюваність складу композитів на основі целюлози є проблематичною, адже частинки модифікатора осаджуються саме у порах. Окрім цього, у порах знаходяться домішки, які можуть частково блокувати введення розчину, з якого осаджується модифікатор, до мезо- та мікропор. Проте ці недоліки компенсуються дешевизною та доступністю рослинної сировини, більш того, добавки можна видалити за попереднього хімічного оброблення.



а б

Рис. 3. СЕМ-зображення (а) стебла коноплі та розподіли пор за радіусами (б), отримані для зразків різної маси. Адаптовано з [33]

Fig. 3. SEM images (a) of hemp stems and pore distributions by radii (b) obtained for samples of different weights. Adapted from [33].

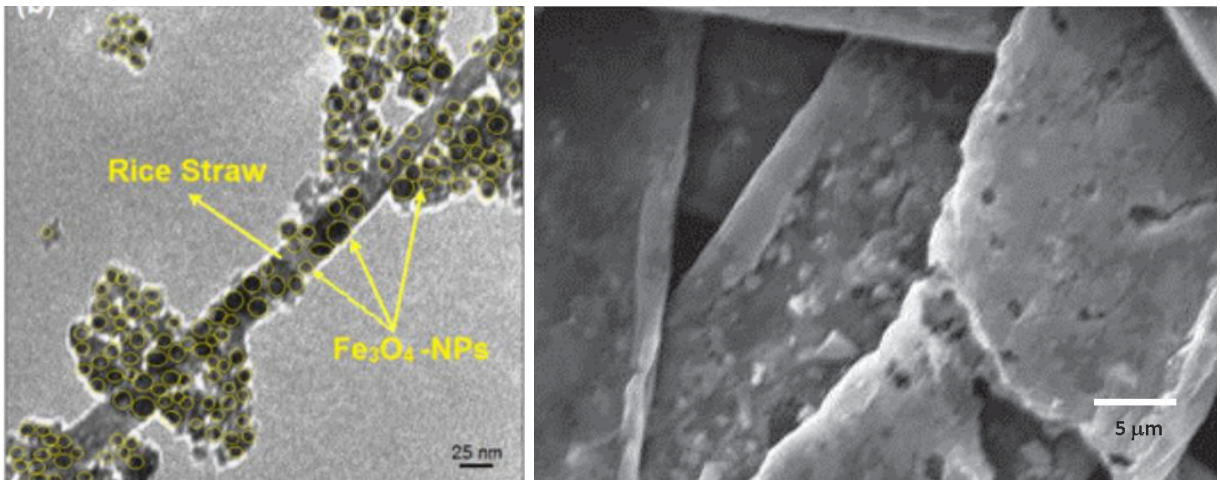
Так, наприклад, магнітні частинки Fe_3O_4 можна осадити як на макрофібрилах (рис. 4 а [34]), так і на волокнах (рис. 4 б [35]). У першому випадку осадження з розчину, що містив Fe(II) та Fe(III), проводили розчином сечовини за кімнатної температури [35], а у другому – NaOH за 50 °С в атмосфері азоту [34]. Осадження відбувалося згідно реакції:

$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH = Fe_3O_4 + 8NaCl + 4H_2O.$$

Отримані композити висушували за 60 °С [35] або за кімнатної температури [34]. Частинки магнетиту зумовлювали таку важливу властивість композитів, як легкість видалення з води, особливо за присутності дрібнодисперсних частинок інших речовин.

Синтезовано композити целюлози, отриманої з пшеничної соломи, з поліакриловою кислотою [36], з рисової соломи – з сополімером акрилової кислоти зі стиролом та бутадієном [37], а також з поліетиленом [38]. Відзначено високу міцність ниток, виготовлених із композитів, тому запропоновано використовувати солому як добавку до полімерів для здешевлення ви-

робів із них. Композити на основі рослинної целюлози з бентонітом запропоновано використовувати як добавки до асфальту [39]. У [36] зазначається, що композит біополімер-синтетичний полімер може виявляти адсорбційні властивості (це відображено навіть у назві статті), але відповідні експериментальні дані не наведено. Проте низку робіт присвячено вивченню саме адсорбційної поведінки композитів на основі целюлози рослинного походження.



а б

Рис. 4. Осадження частинок магнетиту на поверхні мікрофібрил [34] (дозвіл на публікацію рисунку від видавництва MDPi не вимагається) (а) та волокон (б) целюлози (адаптовано з [35])

Fig. 4. Deposition of magnetite particles on the surface of microfibrils [34] (permission to publish the drawing from MDRi publishing house is not required) (a) and cellulose fibers (b) (adapted from [35]).

Загалом сорбенти, виготовлені з рослинної сировини, можна поділити на декілька класів (рис. 5). Найбільш розповсюдженим способом виготовлення сорбентів із рослинної сировини є карбонізація, у цьому випадку кінцевим продуктом є біовугілля [40–42]. Карбонізація потребує спеціальних умов: високих температур та інертної атмосфери. Окрім цього, низька механічна міцність активованого вугілля зменшує перспективність його використання у багатьох випадках. Проблему становить відновлення сорбційних властивостей активованого вугілля: після вилучення з розчинів органічних речовин регенерація полягає у його термообробленні. Внаслідок цього сорбовані речовини втрачаються, а ємність вугілля зменшується. Зважаючи на це, в останні роки проводять дослідження, спрямовані на виготовлення сорбентів із некарбонізованих біополімерів рослинного походження. Відомі роботи, де досліджено використання для сорбції рослинної сировини без попередньої підготовки. Для покращення тих або інших її функціональних властивостей або для надання

додаткових застосовують такі прийоми, як хімічне оброблення, що передбачає видалення домішок та амфотерних фрагментів (див. табл. 1), функціоналізацію поверхні елементів багаторівневої структури (див. рис. 2), а також виготовлення композитів. Далі розглянуто сорбційні властивості саме некарбонізованих сорбентів рослинного походження.

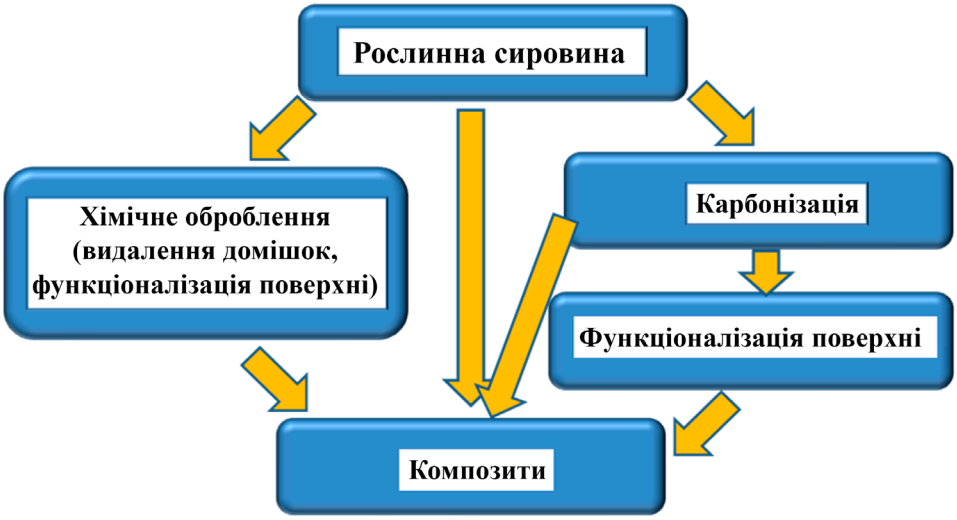


Рис. 5. Прийоми, які застосовують для виготовлення сорбентів із рослинної сировини
Fig. 5. Techniques used for the production of sorbents from vegetable raw materials.

Очищення водних поверхонь від нафтопродуктів

Один із найдешевших способів доставки нафти та нафтопродуктів до споживачів – це водний транспорт. Проте перевезення цієї сировини таким способом пов'язані з небезпекою її розливу: в першу чергу в зоні ризику знаходяться території морських і океанських родовищ та портів. Окрім цього, суттєвими є ризики під час видобування нафти з водних родовищ. За останні роки трапилася низка випадків розливу нафти і нафтопродуктів у всьому світі [43, 44] зокрема в Україні [45, 46]. Після вибуху, який стався у 2010 році на напівзаглибленій нафтовій буровій платформі надглибокого буріння Deepwater Horizon у Мексиканській затоці, утилізація розлитої нафти та пов'язані з цим методи відновлення навколишнього середовища привернули значну увагу [47, 48]. Потрібно не тільки забезпечити запобігання можливого забруднення води рідкими вуглеводнями, але й за необхідності використовувати екологічно чисті технології для очищення поверхні води від цих забруднень. Одним із найбільш ефективних методів для очищення водних поверхонь вважають екстрагування сорбентами [49]. Однак відомим сорбентам притаманні такі недоліки, як низька поглинальна здатність, висока вартість і недостатня плавучість [50]. Для «ідеальних» адсорбуючих матеріалів мають бути притаманними такі властивості, як гідрофобність, олеофільність, висока ємність, низька густина, екологічність. Ключове значення мають також

простота виготовлення та низька собівартість.

Перш за все, в ролі сорбентів розглядають природні матеріали, до яких не застосовано хімічне оброблення. Так, у [51] розглядають окремі рослинні матеріали та їхні суміші, виготовлені із соломи (25 та 50 мас. %), та торфу (75 та 50%), які здатні адсорбувати сиру нафту і дизельне паливо. Функція рослинних добавок зокрема полягає у запобіганні диспергування торфу у водному середовищі: розмір частинок суміші становив 1–1,5 см. Ємність рослинної сировини за нафтою та нафтопродуктами є меншою порівняно з торфом, тому збільшення її вмісту в суміші призводить до погіршення її сорбційних характеристик (рис. 6). Для порівняння використовували також вовну та мох. Саме для цих матеріалів знайдено найбільшу адсорбційну ємність за нафтою (9.4 г $г^{-1}$). У випадку дизельного палива максимальну ємність досягнуто для торфу (6.3 г $г^{-1}$).

Сорбенти застосовано для видалення неполярних рідин із водних поверхонь. Встановлено, що суміш торф – солома з найменшою кількістю останньої поглинає основну кількість сирої нафти (60% від розлитого об'єму) і дизельного палива (69%) [52] (випаровування цих рідин під час сорбції становило 2–6%). Важливим є час контакту сорбентів з поверхнею води: він не має перевищувати 1 год. При перевищенні рекомендованого часу контакту починається десорбція нафти та сорбція води, що спричинює затоплення частинок сорбенту.

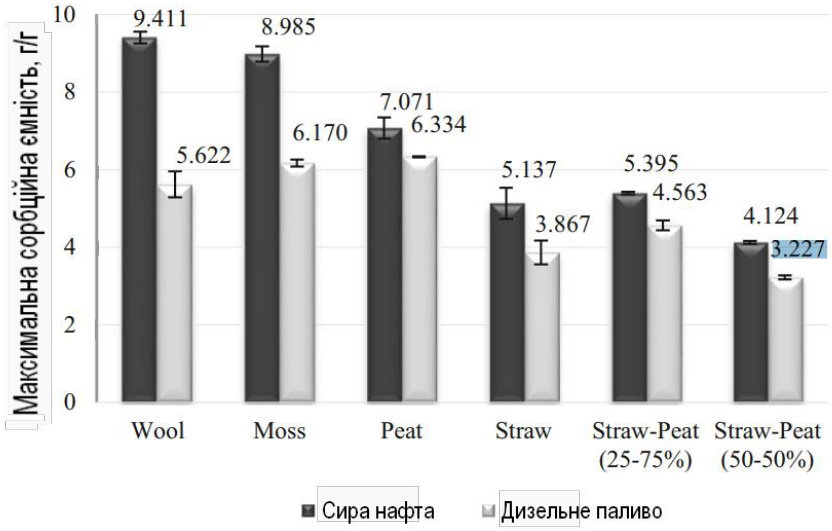


Рис. 6 Сорбційна ємність некарбонізованих матеріалів рослинного та тваринного походження по відношенню до сирої нафти (темні стовпчики) та дизельного палива (світлі стовпчики) [51]. Рисунок відтворено згідно дозволу видавництва Springer.

Fig. 6 Sorption capacity of non-carbonized materials of plant and animal origin in relation to crude oil (dark columns) and diesel fuel (light columns) [51]. Figure reproduced with permission from Springer.

Отримання матеріалів, які характерні поєднанням супергідрофобних та суперолеофільних властивостей (в ідеальному випадку кут контакту з водою має перевищувати 150°, а з неполярними рідинами цей параметр має бути меншим, ніж 5°), наразі знаходиться у фокусі уваги. Окрім супергідрофобних та суперолеофільних властивостей, для матеріалу має бути притаманна багатошарова структуру та низька поверхнева енергія на границі його розділу з неполярною рідиною і низька поверхнева енергія [53–57]. Целюлоза рослинного походження, отримана з сільськогосподарських відходів, і навіть самі непереоблені відходи можуть бути модифіковані для отримання композитів зі вказаними властивостями (див. рис. 5).

Для збільшення сорбційної ємності рослинної сировини застосовують хімічне оброблення, яка полягає у видаленні домішок, та функціоналізація поверхні. Целюлозне волокно, отримане з кукурудзяної соломи, здатне поглинати розливі нафтопродукти та мастила після делігніфікації кислим розчином $NaClO_2$ з наступним ацетилуванням оцтовим ангідридом [58]:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH. \quad (1)$$

Оптимальні умови для ацетилування гідроксильних груп целюлозного волокна відповідають 120 °С, а тривалість реакції становить 7 год. Саме за цих умов спостерігаємо найбільше збільшення ваги целюлози за рахунок заміщення гідроксильних груп на ацетатні: приріст маси становить 34.5 %, а ступінь кристалічності целюлози досягає 79%. Для порівняння: ця величина становить лише 5 та 12% для целюлози вихідної та після делігнифікування. Про збільшення гідрофобності ацетильованої целюлози свідчать величини контактних кутів змочування: для вихідної та ацетильованої целюлози відповідно ці значення збільшуються з 51 до 121° (вода) і зменшуються з 46° до 32° (нафта). Це свідчить про посилення гідрофобності целюлози, обробленої хімічно.

Для ацетильованих волокон отримано високі значення ємності: 42.5 г·г$^{-1}$ за вакуумним маслом, 52.6 г·г$^{-1}$ за дизельним паливом та 67.5 г·г$^{-1}$ за сирою нафтою. Модифікована целюлоза здатна поглинути понад 90% від розлитого об'єму нафти або нафтопродуктів протягом перших 5 хвилин контакту.

Автори [59] отримали композиційні волокнисті матеріали, що включають целюлозу очерету та бавовни, отриманої з деревних та трав'янистих рослин. Для посилення гідрофобності та механічної міцності до целюлози додавали 10–20% порожніх волокон, виготовлених із суміші поліпропілену та поліетилену. Встановлено, що для усіх композитів кут змочування становить 128–132° (вода), 93–124° (етиленгліколь), 49–52° (дііодометан). Показано, що поглинання рослинної олії та моторного масла відбувається за рахунок заповнення порожнин волокон.

Здатність композитів утримувати вказані речовини визначали наступним чином. Насичений адсорбент поміщали на сітку для стікання поглинутої маслянистої рідини. Хоча композит на основі целюлози очерету виявляє меншу сорбційну здат-

ність відносно рослинної олії та моторного масла (11–14 г $г^{-1}$), вони затримували ≈90% олії, що зумовлено значним вмістом воску у цьому матеріалі (≈11 %). У випадку целюлози бавовни (вміст воску 0.6–3%) затримка становила 20–50%.

Для видалення поглинутої рідини сорбенти пресували. Ємність після 10 циклів сорбції/десорбції становила понад 80% від початкової величини. Погіршення сорбції, як стверджують автори [59], зумовлено деформацією волокон за підвищеного тиску. У цьому твердженні є раціональне зерно, оскільки при деформації зменшується макропористість, яка й зумовлює сорбційну ємність за рідинами.

Поширеним прийомом для надання целюлозним матеріалам гідрофобно-олеофільних властивостей є виготовлення композитів. Як вихідні матеріали використовують, наприклад, целюлозу деревини [60, 61] або бавовни [62]. Так, Dashairya зі співавторами [62] розробили супергідрофобний/суперолефільний композит шляхом модифікування целюлози наночастинками кремнезему із подальшим обробленням метилтрихлорсиланом (рис. 7). Аналогічний підхід до синтезу композитів застосовано у [63], проте замість кремнезему використовували ZnO, а для гідрофобізації – октилтриетоксисилан. У ролі основи композитів застосовували целюлозу, отриману з кукурудзяної соломи. Для модифікування джутових волокон використовували октадецилтрихлорсилан [64], а бавовняних волокон – полідіметилсилоксан [65].

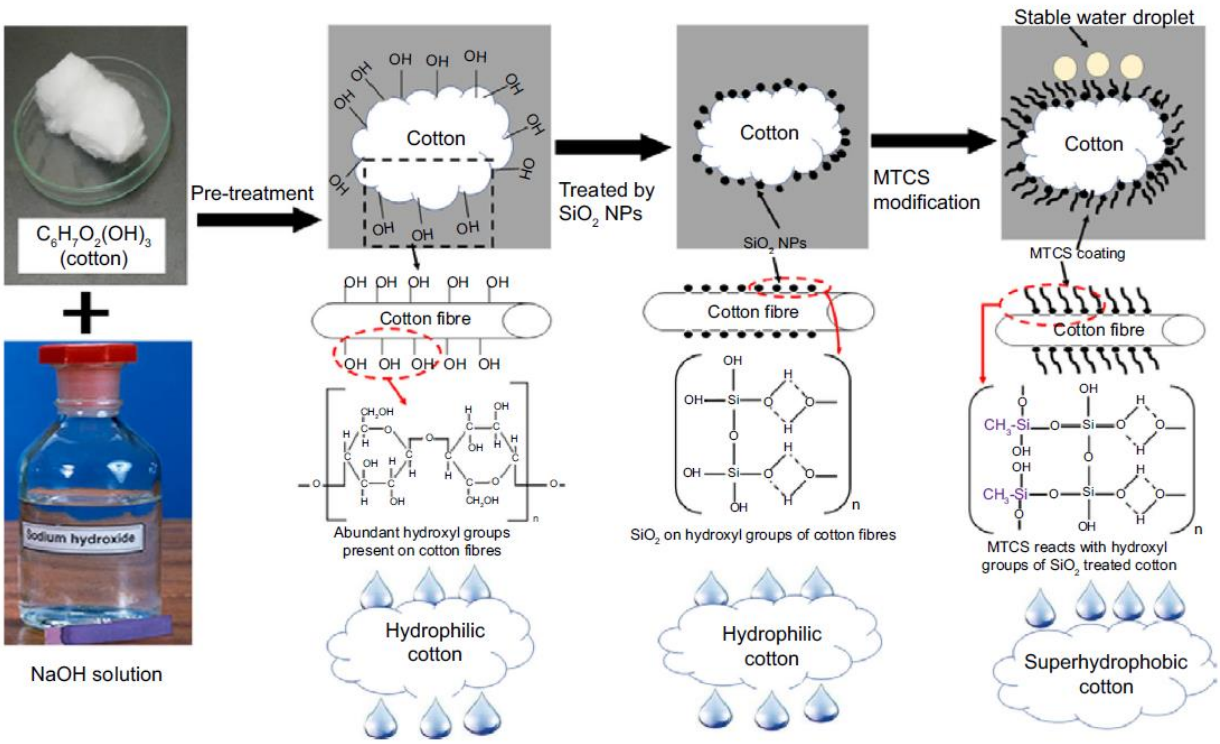


Рис. 7. Схема синтезу композитів на основі целюлози бавовни [62]
Fig. 7. Scheme of synthesis of composites based on cotton cellulose [62].

Практично монодисперсні глобулярні частинки модифікатора діаметром порядку 100 нм було осаджено на волокнах целюлози мікронних розмірів [62]. Контактний кут змочування водою становив 173°, а поверхневий натяг – 24 мН $м^{-1}$. У випадку неполярних рідин кут змочування становив 0°. Аналогічних результатів досягнено й у [63]: кут змочування гідрофобного композиту водою становив 152°, а нафтою, нафтопродуктами та рослинною олією – 0°. Ємність із різними нафтопродуктами та рослинною олією становила 31–41 г $г^{-1}$, у водному середовищі десорбувалося до 20% поглинутих рідин, а після пресування видалення відбувалася достатньо повно (остаточна ємність становила близько 10% від початкової величини) [62]. Проте остаточна ємність зумовлювала зменшення поглинальної здатності від циклу до циклу сорбції – десорбції. Відносно ємності, якої досягають після першого циклу, зниження становило 4–14 % після п'ятого циклу сорбції – десорбції та до 25 % – після десятого. Іншою причиною є, вочевидь, деформація волокон при пресуванні, як зазначено у [59]. Встановлено також, що ємність негідрофобізованої целюлози є приблизно у 2–3 вищою порівняно з вихідною кукурудзяною соломою. Додатковий виграш (до 30% відносно целюлози) дає вироблення композиту [63]. Проте величини ємностей за різними рідинами досягають лише 19–22 г $г^{-1}$. Величини ємностей за нафтою композитів на основі бавовняної целюлози зведені у табл. 2. Для гідрофобізованих джутових волокон ємність за нафтою становить 7 г $г^{-1}$ [64], а бавовняних – 20 г $г^{-1}$ [65]. Відзначаємо також більшу ємність композиту за рослинною олією порівняно з нафтою та нафтопродуктами [63].

Таблиця 2
Table 2.

Сорбція сирої нафти композитами на основі бавовняної целюлози
Sorption of crude oil by composites based on cotton cellulose.

Модифікатор	Спосіб синтезу	Співвідношення мас нафти та композиту	Посилання
Відновлений оксид графену, полідіметилсилоксан	Осадження на функціоналізованих волокнах	11–25	[66]
Відновлений оксид графену	Гідротермальний	30	[67]
Відновлений оксид графену	Термічне відновлення	22–45	[68]
Полідіметилсилоксан, ZnO (комерційна супергідрофобна бавовна)	Осадження на функціоналізованих волокнах	Дані відсутні	[69]
Жирні кислоти	Ацилювання целюлози мікрохвильовим випромінюванням	11–20	[70]
Полідіметилсилоксан	Осадження з пару	30–65	[71]

Підсумовуючи наведену інформацію, варто відзначити переваги рослинної некарбонізованої сировини та сорбційних матеріалів на її основі перед такими відомими сорбентами нафти та нафтопродуктів, як терморозширений графіт [72, 73], аерогелі [74], графен [75] є легкість отримання з дешевих та доступних матеріалів – сільськогосподарських відходів. Більш того, поглинуту рідину можна виділити з таких сорбентів пресуванням і використати для тих або інших цілей, а сорбенти використати повторно. Водночас насичені вуглецеві сорбенти мають бути утилізовані спалюванням вже після першого циклу сорбції. Проте у літературі не розглянуто можливість синтезу сорбентів, які можна було б легко видалити з водних поверхонь.

Іонообмінні властивості целюлози рослинного походження

Сорбція іонів біополімерами рослинного походження та виробленої з них целюлози значною мірою зумовлена домішками: навіть у високоочищених препаратах завжди можна виявити залишки, наприклад, глюкоуронової кислоти, яка є продуктом окислення первинної спиртової групи целюлози при шостому атомі вуглецю (рис. 8). Гідроксильні та карбоксильні групи лігніну та геміцелюлоз, частинки яких знаходяться на поверхні структурних елементів целюлози, роблять основний внесок до її іонообмінної ємності.

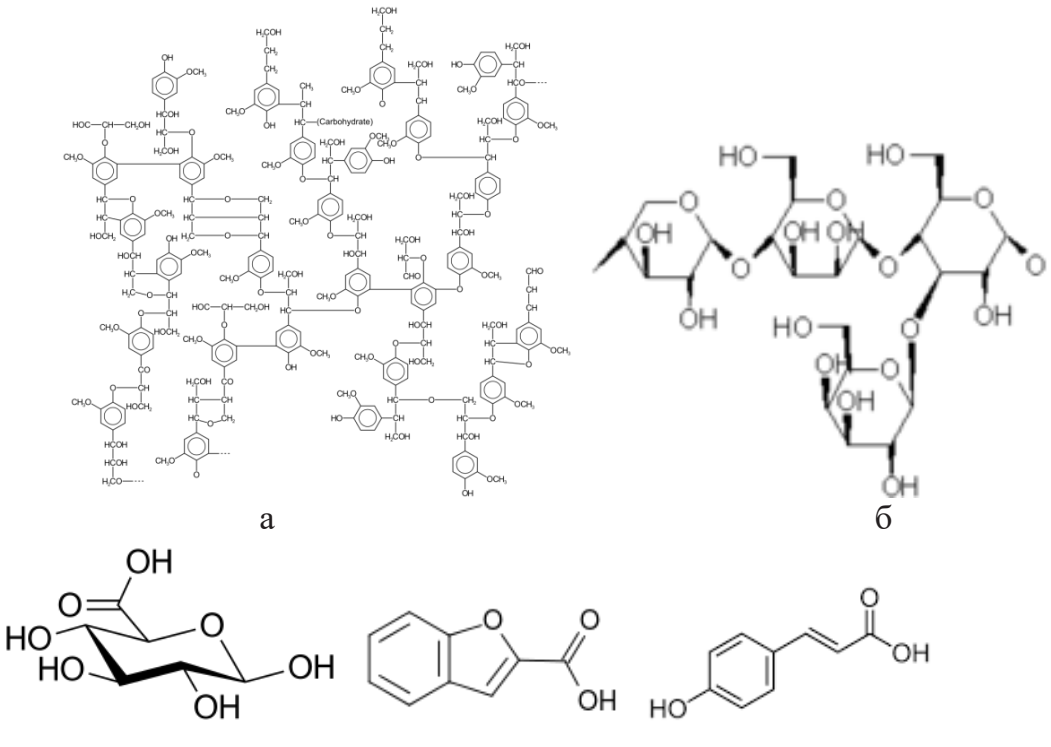


Рис. 8. Фрагменти макромолекул лігніну (а) та геміцелюлози (б), структурні формули глюкоуронової (в), кумарилової (г) та ферулової (д) кислот

Fig. 8. Fragments of lignin (a) and hemicellulose (b) macromolecules, structural formulas of glucouronic (c), coumaryl (d) and ferulic (e) acids.

Інформацію щодо функціональних груп дає ІЧ-спектроскопія [76]. На рис. 9 наведено спектри, одержані для вихідної ячмінної соломи, виробленої з неї целюлози, яку було отримано із застосуванням окисників (хлориту натрію та перманганату калію) та лугу, а також високочистого комерційного препарату целюлози [76]. Область від 4 000 до 1900 $см^{-1}$ не дає корисної інформації, оскільки в цьому інтервалі виявляються валентні коливання 0-H та C-H груп. Максимуми при 1735 та 1510 $см^{-1}$ відносять до коливань карбонілу карбоксильних груп. Останній пік зумовлено також коливаннями C-C груп ароматичного кільця вказаних домішок целюлози (у випадку вихідної сировини). Область 1470–870 $см^{-1}$ відносять до валентних коливань груп C-H та C-0.

Варто відзначити ідентичність спектрів для трьох зразків. У випадку вихідної ячмінної соломи характеристичні піки при 1735 та 1510 $см^{-1}$ зумовлені ацетильними, феруловими, кумариловими фрагментами лігніну (загальний вміст домішок становив ≈16%). Видалення домішок під дією хімічних реагентів супроводжувалося окисленням з утворенням карбоксильних груп (рис. 9), наявність яких у хімічно оброблених зразків, зокрема комерційного, підтверджено ІЧ-спектроскопією. Загалом, залежно від окисника, кисеньвмісні групи утворюються при тому або іншому атомі вуглецю [77].

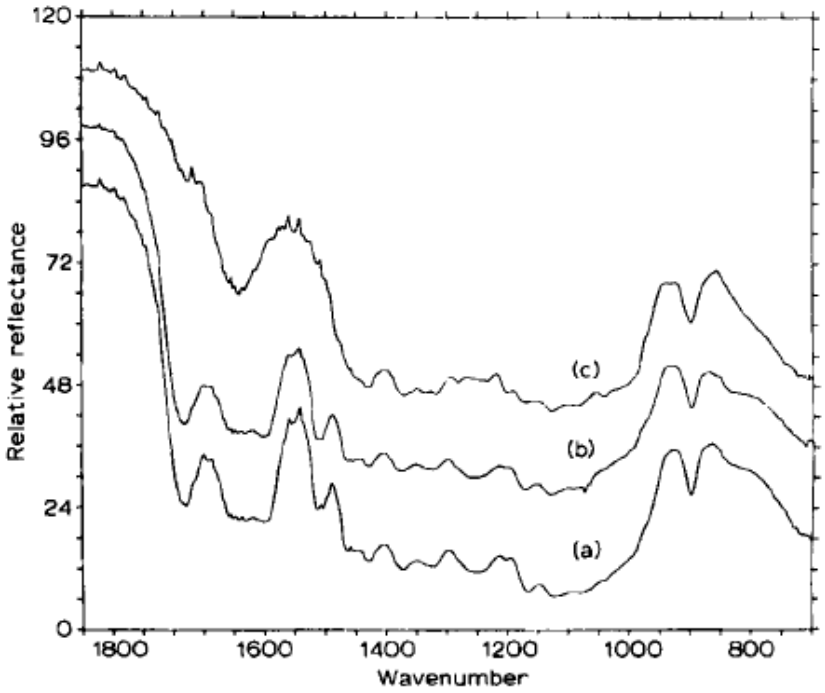


Рис. 9. ІЧ-спектри вихідної (а) та хімічно обробленої (б) соломи ячменю, а також комерційного зразку целюлози (в) (адаптовано з [76])

Fig. 9. IR spectra of the original (a) and chemically treated (b) barley straw, as well as a commercial cellulose sample (c) (adapted from [76]).

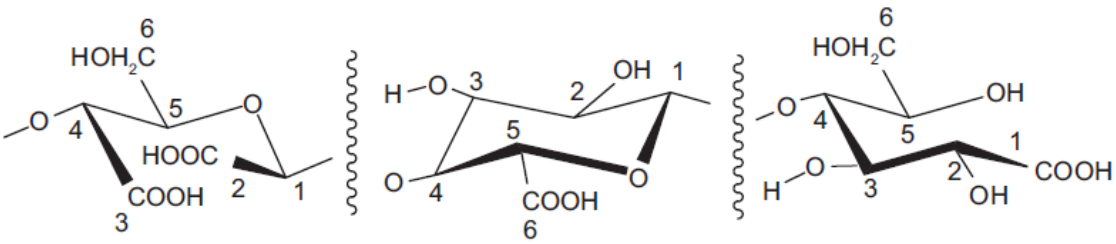


Рис. 10. Позиції 1, 2, 3, 6 –COOH груп у полімерному ланцюгу
Fig. 10. Positions of 1, 2, 3, 6 -COOH groups in the polymer chain.

Таким чином, іонообмінні властивості біополімерів рослинного походження зумовлені наявністю карбоксильних груп домішок (вихідна сировина) та власне целюлози (хімічно оброблений матеріал).

Зважаючи на обмежений вміст домішок, що містять групи, здатні до іонного обміну, сорбційна ємність вихідної рослинної сировини за катіонами металів є досить низькою. Наприклад, для необробленої бавовни ємність за іонами Ni^{2+} досягає лише 0.4 ммоль $г^{-1}$ [78].

Видалення токсичних іонів із водних розчинів

Зважаючи на те, що домішки, які присутні у рослинній сировині, та окислена целюлоза містять карбоксильні групи, такі нефункціоналізовані матеріали можна використати тільки в ролі катіонітів. Для надання їм аніонообмінної здатності застосовують прийом, який полягає у функціоналізації поверхні власне целюлози. Інший підхід полягає у модифікуванні неорганічними іонітами, зокрема з наступною функціоналізацією поверхні модифікатора. Модифікатор функціоналізують і для посилення катіонообмінної здатності композиту.

Так, досліджено сорбцію катіонів Ni^{2+}, Fe^{3+} та Cu^{2+} на бавовняній целюлозі, функціоналізованої гідроксамовими =NOH та сульфогрупами $–SO_3H$. Модифікування здійснювали після окислення целюлози $NaIO_4$. Встановлено, що сорбційна рівновага досягається упродовж 15 хв (вихідна бавовна) та 5 хв (функціоналізована целюлоза). Функціоналізація поверхні призводить до збільшення ємності у 3 рази порівняно з вихідним матеріалом.

Для видалення іонів Cu^{2+} та Cr^{3+} із водних розчинів використовували шкаралупу арахісу [79]. Попередня підготовка полягала лише у промиванні біосорбенту гарячою водою, отже, вона не передбачала повне вилучення домішок целюлози. Оскільки сорбційна здатність зумовлена слабкокислотними карбоксильними групами домішок, то зростання pH від 2.5 до 5 призводило до збільшення ємності у 3 рази. При дозуванні сорбенту 0.5 г $дм^{-3}$ та вихідній концентрації іонів 100 мг $дм^{-3}$ (pH 5) рівновага встановлюється упродовж 10–15 хв, при цьому ступінь вилучення досягає 70 (Cr^{3+}) та 90 % (Cu^{2+}). Кінетичні криві сорбції моделюються рівнянням псевдо другого порядку. Знайдена з ізотерми Ленгмюра максимальна ємність становить 0.39 (Cu^{2+}) та 0.56 (Cr^{3+}) ммоль $г^{-1}$. Величина, знайдена для іонів Cu^{2+}, займає проміжне положення між значеннями, отриманими при вивченні сорбції цих іонів

листями манго (0.25 ммоль $г^{-1}$) [80] та соняшника (1.4 ммоль $г^{-1}$) [81].

Максимальна ємність шкірок апельсину за іонами Pb^{2+} становить 1 ммоль $г^{-1}$ [82]. Попередньо домішки з целюлози видаляли етанолом та лужним розчином, надалі целюлозу функціоналізували ксантогенуванням за схемою:

$$R–OH+S=C=S+NaOH→R–OCS_2Na+H_2O. \quad (2)$$

Ємність нефункціоналізованої целюлози апельсинових шкірок становила 0.43 ммоль $г^{-1}$. Встановлено, що при pH>3 сорбційна ємність майже не змінюється зі зниженням кислотності розчину. Варто зазначити, що при сорбції іонів Pb^{2+} із 0.0005 М слабкокислих розчинів (дозування сорбенту становило 5 г $дм^{-3}$), ступені їхнього вилучення відрізняються несуттєво для вихідного та функціоналізованого матеріалу. Взагалі, порядок величин ємності за дво- та тризарядними іонами для різних біосорбентів рослинного походження становить 0.1 ммоль $г^{-1}$ (табл. 3). Целюлозу деяких шкідливих рослин, таких, наприклад, як водяний гіацинт (*Eichhornia crassipes*), також пропонують на роль біосорбентів [83]. Але малі об'єми такої рослинної сировини значно обмежують її перспективи використання як сорбенту або складової для композиційного сорбційного матеріалу.

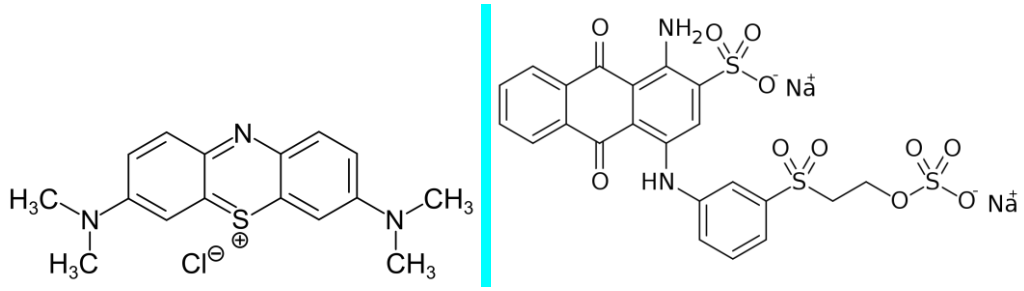
Таблиця 3
Table 3.

Ємність за іонами металів для деяких біосорбентів
Metal ion capacity for some biosorbents.

Біосорбент	Іон	Хімічне оброблення	Ємність, ммоль $г^{-1}$	Посилання
Люцерна	Ni^{2+}	Гідроліз у лужному розчині	0.27	[84]
	Cr^{3+}		0.43	
Саго	Pb^{2+}	–	0.22	[85]
	Cu^{2+}		0.19	
Водяна папороть	Pb^{2+}	–	0.45	[86]
Шкірки плодів манго	Pb^{2+}	–	0.48	[87]
	Cd^{2+}		0.62	
Жмих оливок	Pb^{2+}	Гідроліз у лужному розчині	0.08	[88]
	Cu^{2+}		0.06	
	Cd^{2+}		0.07	
Кукурудзяні висівки	Pb^{2+}	–	0.69	[89]
Жом цукрової тростини	Pb^{2+}	Модифікування етиленаміном та триетилентетраміном	1.50	[90]
	Cu^{2+}		2.00	
	Cd^{2+}		2.18	

Поверхню целюлози, яка містить –ОН групи у целюлозі, легко функціоналізувати у інші групи катіонної чи аніонної природи залежно від потреби [91]. Функціоналізація, наприклад, аміногрупами, збільшує величину ємності на порядок (див. табл. 3). Запропоновано використовувати целюлозу з групами 8-гідроксихіноліну [92]. Цей матеріал дозволяє видалити зі слабкоконцентрованого розчину близько 97% неорганічних іонів, таких як Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} та Pb^{2+} для визначення їх методом полум'яної атомної абсорбційної спектрометрії у кислому та нейтральному середовищах. Сорбційна ємність становить 0.09–0.63 ммоль $г^{-1}$. Модифіковану целюлозу можна повністю регенерувати 1 М розчину соляної або азотної кислоти.

Встановлено, що листя чайного дерева після оброблення гарячою водою поглинає не тільки неорганічні іони [93], а й органічні катіонні барвники, такі як метиленовий синій [94]: ємність досягала 300 мг $г^{-1}$. Використану кавову гущу було застосовано як сорбент на барвник ремазол діамантовий блакитний, ємність становила 232 мг $г^{-1}$[95].



а б

Рис. 11. Барвники метиленовий синій (а)n та ремазол діамантовий блакитний (б)
Fig. 11. Dyes methylene blue (a)n and remazol diamond blue (b).

Сорбентами для вилучення барвників можуть бути природні матеріали на основі рисового лушпиння, альгінату та карбоксиметильованої целюлози [96]. Барвники ефективно поглиналися такими матеріалами після термооброблення чи оброблення вихідного рисового лушпиння реагентами (HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaOH тощо). В усіх випадках ємність становила 10–30 мг $г^{-1}$. Отже, для практичного використання вказаних сорбентів варто враховувати економічну доцільність.

Варто зазначити, що в ролі сорбентів можна використати й домішки целюлози. Так, з оболонок пальмових горіхів можна отримати наночастинки лігніну у вигляді сфер діаметром 138±39 нм, використовуючи кислий водний розчин тетрагідрофурану [97]. Лігнін у поєднанні з хітозаном здатний поглинути 83% від початкової кількості барвника метиленового синього з нейтральних розчинів. Максимальна сорбційна ємність становить 74 мг $г^{-1}$, процес поглинання ендотермічний. Композит, який містить саме наночастинки лігніну, було порівняно з чистим хітозаном та композитом на його основі, який містив частинки лігніну мікронних розмірів. Композит, що

включає наночастинки, демонструє вищу ємність. В інтервалі pH 3–9 при зростанні концентрації сольового фону ефективність видалення барвника зростає (у річковій воді – барвник поглинається менше, ніж у водопровідній, а в дистильованій воді – ще менше).

Також для очищення води можна застосовувати й геміцелюлозу. В деяких роботах відзначено, що її здатність видаляти забруднювачі не гірша за целюлозу [98].

У роботі [25] шкаралупа від яєць та шкірка бананів були досліджені як сорбенти на сполуки арсену. Гідроксильні групи, присутні у банановій шкірці, є сорбційними центрами на арсенат-йони. Але певним недоліком застосування їх як сорбенту є те, що виміряна методом БЕТ площа поверхні бананової шкірки складає близько 0.4 $м^2$/г.

Нефункціоналізовану целюлозу шкірки бананів було досліджено як сорбент на арсенат та арсеніт іонів [99]. Показано, що ступінь вилучення іонів практично не залежить від pH розчину і перевищує 90%. На жаль, у роботі не наведено умови сорбції (дозування сорбенту, склад розчину тощо), а також спосіб синтезу матеріалу та його склад.

Шляхом функціоналізації целюлози можна надати їй і аніонообмінних властивостей. Так, на основі целюлози з соломи кукурудзи отримано композиційний сорбент із магнітними властивостями, які забезпечували частинки магнетиту, осаджені у порах [100]. Попередньо целюлозу функціоналізували аміногрупами шляхом оброблення епіхлоргідрином, N-N-диметилформамідом, триетилентетраміном та триметиламіном. Сорбент здатний поглинати фосфат- та хромат-аніони з води. Максимальна сорбційна ємність за фосфат-іони становить 40 мг $г^{-1}$ за 25 °С, на хромат-аніони – 285 мг $г^{-1}$. За збільшення температури до 35 °С ємність відносно фосфатів зменшується до 37.5 мг $г^{-1}$, відносно хроматів – зростає до 322 мг $г^{-1}$. Композит містить близько 0.98 мас. % Fe, після трьох циклів сорбція – регенерація цей показник зменшується до 0.1%. Логічно припустити, що при наступних циклах сорбції – десорбції залізо буде й надалі вимиватися з об'єму композиту.

У підсумку треба зазначити, що для надання рослинній целюлозі підвищеної здатності до видалення іонних домішок із водних розчинів, необхідною є функціоналізація її поверхні та введення неорганічних частинок. Окрім підвищеної ємності, такі прийоми забезпечують ще й додаткову гідрофілізацію матеріалів рослинного походження. Враховуючи обмежений термін використання таких сорбентів внаслідок їхньої біодеградації та деградації під впливом регенеруючих розчинів, слід брати до уваги економічну доцільність процесів за їхньою участю. Скоріш за все, доцільним є синтез біосорбентів, який не передбачає застосування коштовних реагентів та складних способів синтезу.

ВИСНОВКИ. Перевагою біосорбентів рослинного походження є дешевизна та доступність вихідної сировини, яка являє собою відходи діяльності агропромислового комплексу. Надання целюлозі рослинного походження тих або інших властивостей (підвищеної гідрофільності для сорбції іонних домішок та гідрофобності – для видалення неполярних вуглеводнів із води) передбачає функціоналізацію її поверхні та синтез композитів. У багатьох роботах за-

пропоновано застосування як основи біосорбентів саме некарбонізованої целюлози. Це дозволяє уникнути термооброблення рослинної сировини за підвищених температур при відсутності кисню, яке зазвичай застосовують при карбонізації.

Слід зазначити, що доцільність застосування тих або інших сорбентів визначають зокрема можливістю їхнього багаторазового використання. У випадку целюлозних біосорбентів така можливість є проблематичною, оскільки їхня основа деградує в агресивному середовищі регенеруючих розчинів. Отже, такі сорбенти є одноразовими: їхній синтез має відбуватися за максимально спрощеною процедурою із застосуванням якомога дешевших реагентів.

Водночас при застосуванні модифікованих гідрофобних біосорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь, можливою є регенерація сорбентів механічним шляхом, тобто безреагентним способом. Це надає можливість багаторазового використання біосорбентів з однієї сторони, та якомога повного вилучення цінних продуктів — сорбованих вуглеводнів. У цьому випадку доцільним є модифікування целюлози для надання їй гідрофобних властивостей із застосуванням більш складних процедур.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235.

SORBENTS BASED ON NON-CARBONIZED VEGETABLE RAW MATERIALS

Y. Kolomiiets, Yu. Dzyazko

Institute of General and Inorganic Chemistry V.I. Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine
**e-mail: kolomiyetsy@gmail.com*

A literature analysis was conducted with sources that describe non-carbonized plant materials (in particular, cellulose from various plants and its derivatives) as sorbents for toxic ions (Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, etc.) and organic compounds, including oil products. The advantage of plant-based non-carbonized raw materials and sorption materials based on them is the ease of obtaining them from cheap and available plant materials (often from agricultural waste), while the absorbed oil products can be separated from such sorbents by pressing, and the sorbents can be reused. The disadvantage is a different composition, depending on the region of growth. The use of inexpensive materials as a matrix for a composite sorbent makes it possible to widely use such material for post-cleaning and/or as the main method of cleaning aqueous solutions for consumer needs. In particular, the addition of finely dispersed inorganic compounds (in particular, graphene oxides) and organic modifiers to non-carbonized plant material for functionalization of its surface was analyzed.

Surface modification gives the sorbent hydrophobic properties and/or results in a composite sorbent having a higher sorption capacity (compared to unmodified sorbents) in relation to target pollutants. The study authors

suggest using fatty acids, zinc oxide, polysiloxanes, trimethylamine and other compounds as modifiers. The impact of the porous structure of cellulose on its properties as an element of a composite sorbent is also considered. The presence of functional groups in plant materials, in particular in biopolymers, allows them to be used as cheap anion exchangers. To increase the number of ion-exchange groups, the authors of the research suggest functionalizing the surface, which leads to an increase in the number, for example, of sulphatic groups, which in turn increases the ion-exchange capacity of such an ion-exchange material or a composite based on it.

When using modified hydrophobic biosorbents to remove oil and oil products from water surfaces, it is possible to regenerate the sorbents mechanically, i.e. without reagents. This provides the possibility of multiple use of biosorbents on one side and the possible complete extraction of valuable products – sorbed hydrocarbons.

Keywords: non-carbonized plant material, sorption, nanoparticles, composite sorbent.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cisterna P. Biological Treatment by Active Sludge with High Biomass Concentration at Laboratory Scale for Mixed Inflow of Sunflower Oil and Saccharose. Environments. 2017. Vol. 4, no. 4. P. 69. DOI: https://doi.org/10.3390/environments4040069.
2. Kumar R., Pal P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22, no. 22. P. 17453–17464. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-5450-2.
3. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: II. Recent Illustrations and Experiences. Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1997. Vol. 2, no. 3. P. 374–381. DOI: https://doi.org/10.1515/jaots-1997-0301.
4. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. Environmental Progress. 1995. Vol. 14, no. 2. P. 88–103. DOI: https://doi.org/10.1002/ep.670140212.
5. Haiming Z., Wanzheng M., Yan W. A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological oxidation. Archives of Environmental Protection. 2015. Vol. 41 no. 4 p. 33–39. DOI: https://doi.org/10.1515/aep-2015-0037.
6. Ince M., Kaplan İnce O. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. International Journal of Pure and Applied Sciences. 2017. Vol. 3, no. 2. P. 10–19. DOI: https://doi.org/10.29132/ijpas.358199 .
7. Levchuk I., Rueda Márquez J. J., Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. Chemosphere. 2018. Vol. 192. P. 90–104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101 .
8. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review / M. Wołowiec et al. Minerals. 2019. Vol. 9, no. 8. P. 487. DOI: https://doi.org/10.3390/min9080487 .
9. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review / M. Sillanpää et al. Chemosphere. 2018. Vol. 190. P. 54–71. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113 .
10. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption / G. Xue et al. Applied Surface Science. 2017. Vol. 402. P. 53–60. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.050 .

11. Carbon Nanofiber Aerogel/Magnetic Core–Shell Nanoparticle Composites as Recyclable Oil Sorbents / P. Ieamviteevanich et al. ACS Applied Nano Materials. 2020. Vol. 3, no. 4. P. 3939–3950. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00818 .
12. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples / N.-T. Ng et al. Journal of Separation Science. 2017. Vol. 41, no. 1. P. 195–208. DOI: https://doi.org/10.1002/jssc.201700689 .
13. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals / T. V. Maltseva et al. Applied Nanoscience. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 997–1004. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9 .
14. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions / Y. Dzyazko et al. Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 6. P. 260–269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103 .
15. Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review) / Y. Dzyazko et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2019. P. 235–253. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16 .
16. Anion Exchange Resin Modified with Nanoparticles of Hydrated Zirconium Dioxide for Sorption of Soluble U(VI) Compounds / O. Perlova et al. Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications. Cham, 2018. P. 3–15. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1.
17. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers / L. Ponomarova et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2018. P. 63–77. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4 .
18. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: Operation conditions / V. Myronchuk et al. Acta Periodica Technologica. 2018. No. 49. P. 103–115. DOI: https://doi.org/10.2298/apt1849103m .
19. Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation / Y. Zmievskii et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2017. P. 675–686. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_51 .
20. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate(II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium(VI) / O. V. Perlova et al. Applied Nanoscience. 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
21. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite / V. Myronchuk et al. Acta Periodica Technologica. 2019. No. 50. P. 163–171. DOI: https://doi.org/10.2298/apt1950163m.
22. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water / O. V. Perlova et al. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10, no. 12. P. 4591–4602. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1.
23. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment–A review. Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 157, no. 2-3. P. 277–296. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007.
24. Kyzas G., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. Materials. 2014. Vol. 7, no. 1. P. 333–364. DOI: https://doi.org/10.3390/ma7010333.
25. Dzyazko, Y. and Ogenko, V. (2021). Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials. In Polysaccharides (eds Inamuddin, M.I. Ahamed,

R. Boddula and T. Altalhi). DOI: https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16.
26. Nanoporous Biochar for Removal of Toxic Organic Compounds from Water / Y. S. Dzyazko et al. Springer Proceedings in Physics. Cham, 2019. P. 209–224. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_14.
27. Gibson L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. Journal of the Royal Society Interface. 2012. Vol. 9, no. 76. P. 2749–2766. DOI: https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0341.
28. Jones R. L., Buchanan B. B., Gruissem W. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2015. 1280 p.
29. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review / N. Lavoine et al. Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 90, no. 2. P. 735–764. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026
30. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres / A. Thygesen et al. Cellulose. 2005. Vol. 12, no. 6. P. 563–576. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8
31. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (Picea abies) / S. Andersson et al. Journal of Wood Science. 2003. Vol. 49, no. 6. P. 531–537. DOI: https://doi.org/10.1007/s10086-003-0518-x-
32. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques/ Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K.C. Lenzinger Berichte, 2011.Vol. 89, no. 118.
33. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv / Y. Jiang et al. Royal Society Open Science. 2018. Vol. 5, no. 4. P. 171945. DOI: https://doi.org/10.1098/rsos.171945.
34. Synthesis and Characterization of Rice Straw/Fe3O4 Nanocomposites by a Quick Precipitation Method / R. Khandanlou et al. Molecules. 2013. Vol. 18, no. 6. P. 6597–6607. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules18066597.
35. Liu Q. X., Yin Y. N., Lyu Y. B. Preparation and Properties of Straw Pulp Fiber/Magnetic Nano-Composites. Advanced Materials Research. 2013. Vol. 781-784. P. 2641–2644. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.2641.
36. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent / T. Wan et al. Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 130, no. 5. P. 3404–3410. DOI: https://doi.org/10.1002/app.39573.
37. Osman M. A., Atia M. R. A. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. Rapid Prototyping Journal. 2018. Vol. 24, no. 6. P. 1067–1075. DOI: https://doi.org/10.1108/rpj-11-2017-0242.
38. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading / F. Yao et al. Industrial Crops and Products. 2008. Vol. 28, no. 1. P. 63–72. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.007.
39. Evaluation of pavement straw composite fiber on SMA pavement performances / Q. Xue et al. Construction and Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 834–843. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.120.
40. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings / R. Wen et al. *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 36. P. 102420. DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102420.
41. Corn straw-derived biochar impregnated with α-FeOOH nanorods for highly effective copper removal / F. Yang та ін. Chemical Engineering Journal. 2018. Т. 348. С. 191–201. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.161.
42. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu2+ on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw / J. Zhang et al. Biochemical En-

gineering Journal. 2018. Vol. 130. P. 104–112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.018
43. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3394219-rozliv-nafti-bila-beregiv-peru-vi-avivsa-udvici-bilsij-niz-vvazalosa.html.
44. URL: https://lb.ua/tag/9337_razliv_nefti
45. URL: https://lb.ua/world/2015/08/07/313022_turetskoe_sudno_razlilo_neft_vblizi.html
46. URL: https://hromadske.ua/posts/u-kakhovskomu-stavsia-rozlyv-naftoproduktiv
47. Hypoxia and reduced salinity exacerbate the effects of oil exposure on sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus) reproduction / L. Jasperse et al. Aquatic Toxicology. 2019. Vol. 212. P. 175–185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.05.002.
48. In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom / F. Wang et al. Langmuir. 2014. Vol. 30, no. 5. P. 1281–1289.
DOI: https://doi.org/10.1021/la403778e
49. Water purification: oil–water separation by nanotechnology and environmental concerns / C. H. Lee et al. Environmental Science: Nano. 2017. Vol. 4, no. 3. P. 514–525.
DOI: https://doi.org/10.1039/c6en00505e.
50. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters / A. Patalano et al. MRS Energy & Sustainability. 2019. Vol. 6.
DOI: https://doi.org/10.1557/mre.2019.3.
51. Paulauskienė T., Jucikė I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. Environmental Science and Pollution Research. 2015. Vol. 22, no. 19. P. 14874–14881. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-4725-y.
52. The Use of Natural Sorbents for Spilled Crude Oil and Diesel Cleanup from the Water Surface / T. Paulauskienė et al. Water, Air, & Soil Pollution. 2014. Vol. 225, no. 6. DOI: https://doi.org/10.1007/s11270-014-1959-0.
53. Design of submicron structures with superhydrophobic and oleophobic properties on zinc substrate / L. Hao et al. Materials & Design. 2015. Vol. 85. P. 653–660. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.057.
54. Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding / I. Hejazi et al. Materials & Design. 2015. Vol. 86. P. 338–346. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.092.
55. HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/ superoleophilicity for durable oil/water separation / J. Du et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 573. P. 222–229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.064.
56. Magnetic textile with pH-responsive wettability for controllable oil/water separation / T. Yan et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Vol. 575. P. 155–165. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.083.
57. Yazdanshenas M. E., Shateri-Khalilabad M. One-Step Synthesis of Superhydrophobic Coating on Cotton Fabric by Ultrasound Irradiation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, no. 36. P. 12846–12854. DOI: https://doi.org/10.1021/ie401133q.
58. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents / D. Li et al. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52, no. 1. P. 516–524. DOI: https://doi.org/10.1021/ie302288k .
59. Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers. Industrial Crops and Products. 2015. Vol. 76. P. 25–33.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06. 034.
60. Facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic glass-fiber fabric for water-in-oil emulsion separation / B. Xu et al. Textile Research Journal. 2018. Vol. 89, no. 13. P. 2674–2681. DOI: https://doi.org/10.1177/0040517518801189.

61. Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation / X. Bai et al. Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 210. P. 402–408. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.010.
62. Dashairya L., Barik D. D., Saha P. Methyltrichlorosilane functionalized silica nanoparticles-treated superhydrophobic cotton for oil–water separation. Journal of Coatings Technology and Research. 2019. Vol. 16, no. 4. P. 1021–1032. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-018-00177-z.
63. Superhydrophobic/superoleophilic corn straw as an eco-friendly oil sorbent for the removal of spilled oil / X. Tan et al. Clean Technologies and Environmental Policy. 2020.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10098-019-01808-8.
64. Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method / N. Lv et al. International Journal of Environmental Research and Public Health. 2018. Vol. 15, no. 5. P. 969.
DOI: https://doi.org/10.3390/ijerph15050969.
65. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal / J. H. Lee et al. Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 289. P. 1–6.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.026.
66. Reduced graphene oxide-coated cottons for selective absorption of organic solvents and oils from water / H. Sun et al. RSC Advances. 2014. Vol. 4, no. 58. P. 30587.
DOI: https://doi.org/10.1039/c4ra03208j.
67. A graphene coated cotton for oil/water separation / B. Ge et al. Composites Science and Technology. 2014. Vol. 102. P. 100–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.020.
68. Hoai N. T., Sang N. N., Hoang T. D. Thermal reduction of graphene-oxide-coated cotton for oil and organic solvent removal. Materials Science and Engineering: B. 2017. Vol. 216. P. 10–15.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.007.
69. Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation / T. Zhu et al. Materials & Design. 2017. Vol. 134. P. 342–351. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.071.
70. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents / G. Deschamps et al. Environmental Science & Technology. 2003. Vol. 37, no. 5. P. 1013–1015. DOI: https://doi.org/10.1021/es020061s.
71. Lee J. H., Kim D. H., Kim Y. D. High-performance, recyclable and superhydrophobic oil absorbents consisting of cotton with a polydimethylsiloxane shell. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. Vol. 35. P. 140–145. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.025.
72. Toyoda M., Aizawa J., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite. Desalination. 1998. Vol. 115, no. 2. P. 199–201. DOI: https://doi.org/10.1016/s0011-9164(98)00038-1.
73. Sykam N., Kar K. K. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. Materials Letters. 2014. Vol. 117. P. 150–152.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.003.
74. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water / M. A. Riaz et al. RSC Advances. 2017. Vol. 7, no. 47. P. 29722–29731. DOI: https://doi.org/10.1039/c7ra02886e.
75. Iqbal M. Z., Abdala A. A. Oil spill cleanup using graphene. Environmental Science and Pollution Research. 2012. Vol. 20, no. 5. P. 3271–3279. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-012-1257-6.
76. Stewart D., Morrison I. M. Ft-ir spectroscopy as a tool for the study of biological and che-

mical treatments of barley straw. Journal of the Science of Food and Agriculture. 1992. Vol. 60, no. 4. P. 431–436. DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740600405.
77. Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review / M. Nasrollahzadeh et al. Carbohydrate Polymers. 2020. Vol. 241. P. 116353. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116353.
78. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Loginova V. A. Peculiarities of the Adsorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Media by Modified Cellulose. Adsorption Science & Technology. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389–402. DOI: https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389.
79. Witek-Krowiak A., Szafran R. G., Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. Desalination. 2011. Vol. 265, no. 1-3. P. 126–134. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042
80. Ong P.-S., Ong S.-T., Hung Y.-T. Utilization of Mango Leaf as a Low-Cost Adsorbent for the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution. Asian Journal of Chemistry. 2013. Vol. 25, no. 11. P. 6141–6145. DOI: https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14290.
81. Benaïssa H., Elouchdi M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2007. Vol. 46, no. 7. P. 614–622. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006.
82. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb2+ from aqueous solutions / S. Liang et al. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 170, no. 1. P. 425–429. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.078.
83. Mishra S., Maiti A. The efficiency of Eichhornia crassipes in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 24, no. 9. P. 7921–7937. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-016-8357-7.
84. Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in Alfalfa Biomass / K. J. Tiemann et al. Environmental Science & Technology. 1999. Vol. 33, no. 1. P. 150–154. DOI: https://doi.org/10.1021/es9804722.
85. The use of sago waste for the sorption of lead and copper/ S.Y. Quek, D.A.J. Wase, C.F. Forster. Water S.A. 1998. Vol. 24, no 3. P. 251–256.
86. Removal of lead from solution by the non-viable biomass of the water fern Azolla filiculoides/ D. Sanyahumbi, J.R. Duncan, M. Zhao et al. Biotechnol. Lett. 1998. Vol.20. P. 745–747.
87. Iqbal M., Saeed A., Zafar S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd2+ and Pb2+ removal by mango peel waste. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 164, no. 1. P. 161–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.141.
88. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling / F. Pagnanelli et al. Chemical Engineering Science. 2003. Vol. 58, no. 20. P. 4709–4717. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.001.
89. Singh K. K., Talat M., Hasan S. H. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. Bioresource Technology. 2006. Vol. 97, no. 16. P. 2124–2130. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.016.
90. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse / O. Karnitz et al. Bioresource Technology. 2007. Vol. 98, no. 6. P. 1291–1297. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013.
91. Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors / K. Bethke et al. Advanced Functional

Materials. 2018. Vol. 28, no. 23. P. 1800409. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201800409.
92. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta. 2003. Vol. 485, no. 2. P. 221–232. DOI: https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00416-1.
93. Exhausted Tea Leaves – a low cost bioadsorbent for the removal of Lead (II) and Zinc (II) ions from their aqueous solution / B. Shrestha et al. Journal of Nepal Chemical Society. 2013. Vol. 30. P. 123–129. DOI: https://doi.org/10.3126/jncs.v30i0.9383.
94. Hameed B. H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 161, no. 23. P. 753–759. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.019.
95. Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Mitropoulos A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. Chemical Engineering Journal. 2012. Vol. 189–190. P. 148–159. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.04.5
96. Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies / H. N. Bhatti et al. International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 150. P. 861–870. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.093.
97. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions / S. Sohni et al. International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 132. P. 1304–1317. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151.
98. Gnanasekaran D. Green Biopolymers and Its Nanocomposites in Various Applications: State of the Art. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. Singapore, 2019. P. 1–27. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-13-8063-1_1.
99. Evaluation of banana peel for treatment of arsenic contaminated water / S. Q. Memon et al. Proceedings of the 1st Technical Meeting of Muslim Water Researchers Cooperation. 2008. p. 105–109.
100. Removal of phosphate and chromium(vi) from liquids by an amine-crosslinked nano-Fe3O4 biosorbent derived from corn straw / H. Wang et al. RSC Advances. 2016. Vol. 6, no. 53. P. 47237–47248. DOI: https://doi.org/10.1039/c6ra06801d.

REFERENCES

1. Cisterna P. Biological Treatment by Active Sludge with High Biomass Concentration at Laboratory Scale for Mixed Inflow of Sunflower Oil and Saccharose. *Environments.* 2017. 4(4): 69. DOI: https://doi.org/10.3390/environments4040069.
2. Kumar R., Pal P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. 22(22): 17453–17464. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-5450-2.
3. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: II. Recent Illustrations and Experiences. *Journal of Advanced Oxidation Technologies.* 1997. 2 (3): 374–381. DOI: https://doi.org/10.1515/jaots-1997-0301.
4. Scott J. P., Ollis D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*. 1995. 14 (2): 88–103. DOI: https://doi.org/10.1002/ep.670140212.
5. Haiming Z., Wanzheng M., Yan W. A novel process of dye wastewater treatment by linking advanced chemical oxidation with biological

oxidation. *Archives of Environmental Protection*. 2015. 41(4): 33–39.
DOI: https://doi.org/10.1515/aep-2015-0037.
6. Ince M., Kaplan İnce O. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*. 2017. 3(2): 10–19.
DOI: https://doi.org/10.29132/ijpas.358199.
7. Levchuk I., Rueda Márquez J. J., Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. *Chemosphere*. 2018. 192: 90–104. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.101 .
8. Wołowiec M. et al. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review. *Minerals*. 2019. 9(8): 487.
DOI: https://doi.org/10.3390/min9080487.
9. Sillanpää M. et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*. 2018. 190: 54–71. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
10. G. Xue et al. Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption / *Applied Surface Science*. 2017. 402: 53–60. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.050.
11. Ieamviteevanich P. et al. Carbon Nanofiber Aerogel/Magnetic Core–Shell Nanoparticle Composites as Recyclable Oil Sorbents. *ACS Applied Nano Materials*. 2020. 3(4): 3939–3950.
DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00818.
12. Ngu N.-T. et al. Advances in organic-inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples. *J. of Separation Science*. 2017. 41(1): 195–208. DOI: https://doi.org/10.1002/jssc.201700689.
13. Maltseva T. et al. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals / *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 997–1004. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0689-9.
14. Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 6: 260–269. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103.
15. Dzyazko Y. et al. Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review) *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2019. 235–253.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_16.
16. Perlova O. et al. Anion Exchange Resin Modified with Nanoparticles of Hydrated Zirconium Dioxide for Sorption of Soluble U(VI) Compounds. *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures and Their Applications*. Cham, 2018. 3–15. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_1.
17. Ponomarova L. et al. Effect of Incorporated Inorganic Nanoparticles on Porous Structure and Functional Properties of Strongly and Weakly Acidic Ion Exchangers. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2018. 63–77. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_4.
18. Myronchuk V. et al. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: Operation conditions. *Acta Periodica Technologica*. 2018. (49): 103–115. DOI: https://doi.org/10.2298/apt1849103m.
19. Zmievskii Y. et al. Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2017. 675–686. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_51.
20. Perlova O. et al. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyano ferrate(II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium(VI). *Applied Nanoscience*. 2021. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
21. Myronchuk V. et al. Electrodialytic whey

demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 2019. 50: 163–171. DOI: https://doi.org/10.2298/apt1950163m.
22. Perlova O. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Applied Nanoscience*. 2020. 10(12): 4591–4602. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1.
23. Bhatnagar A., Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment–A review. *Chemical Engineering Journal*. 2010. 157(2-3): 277–296. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007.
24. Kyzas G., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials*. 2014. 7 (1): 333–364. DOI: https://doi.org/10.3390/ma7010333.
25. Dzyazko, Y. and Ogenko, V. Polysaccharides: An Efficient Tool for Fabrication of Carbon Nanomaterials. In Polysaccharides (eds Inamuddin, M.I. Ahamed, R. Boddula and T. Altalhi). 2021. DOI: https://doi.org/10.1002/9781119711414.ch16.
26. Dzyazko Y. et al. Nanoporous Biochar for Removal of Toxic Organic Compounds from Water. *Springer Proceedings in Physics*. Cham, 2019. 209–224. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-1775 5-3_14.
27. Gibson L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J. of The Royal Society Interface*. 2012. 9(76): 2749–2766. DOI: https://doi.org/10.1098/rsif.2012.0341 .
28. Jones R. L., Buchanan B. B., Gruissem W. Biochemistry and Molecular Biology of Plants. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2015. 1280 p.
29. Lavoine N. et al. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012. 90 (2): 735–764. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
30. Thygesen A. et al. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibre. *Cellulose*. 2005. 12 (6): 563–576. DOI: https://doi.org/10.1007/s10570-005-9001-8.
31. Andersson S. et al. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (Picea abies). *Journal of Wood Science*. 2003. 49 (6): 531–537. DOI: https://doi.org/10.1007/s10086-003-0518-x.
32. Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K.C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. Lenzinger Berichte, 2011. 89 (118): 118-131. URL: https://www.researchgate.net/publication/266593566_Overview_on_native_cellulose_and_microcrystalline_cellulose_I_structure_studied_by_X-ray_diffraction_WAXD_Comparison_between_measurement_techniques.
33. Jiang Y. et al. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv. *Royal Society Open Science*. 2018. 5 (4): 171945. DOI: https://doi.org/10.1098/rsos.171945.
34. Khandanlou R. et al. Synthesis and Characterization of Rice Straw/Fe3O4 Nanocomposites by a Quick Precipitation Method. *Molecules*. 2013. 18 (6): 6597–6607. DOI: https://doi.org/10.3390/molecules18066597.
35. Liu Q. X., Yin Y. N., Lyu Y. B. Preparation and Properties of Straw Pulp Fiber/Magnetic Nano-Composites. *Advanced Materials Research*. 2013. 781: 2641–2644. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.2641.
36. Wan T. et al. Synthesis of wheat straw composite superabsorbent. *J.of Applied Polymer Science*. 2013. 130 (5): 3404–3410. DOI: https://doi.org/10.1002/app.39573.
37. Osman M. A., Atia M. R. A. Investigation of ABS-rice straw composite feedstock filament for FDM. *Rapid Prototyping Journal*. 2018. 24 (6): 1067–1075.

DOI: https://doi.org/10.1108/rpj-11-2017-0242.
38. Yao F. et al. Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. *Industrial Crops and Products*. 2008. 28 (1): 63–72. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.007.
39. Xue Q. et al. Evaluation of pavement straw composite fiber on SMA pavement performances. *Construction and Building Materials*. 2013. 41: 834–843. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.120.
40. Wen R. et al. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings. *Journal of Energy Storage*. 2021. 36: 102420. DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102420.
41. Yang F. et al. Corn straw-derived biochar impregnated with α-FeOOH nanorods for highly effective copper removal. *Chemical Engineering Journal*. 2018. 348: 191–201. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.161.
42. Zhang J. et al. Effects of pH, dissolved humic acid and Cu^{2+} on the adsorption of norfloxacin on montmorillonite-biochar composite derived from wheat straw. *Biochemical Engineering Journal*. 2018. 130: 104–112. DOI: https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.11.018.
43. URL: https://www.ukrinform.ua/rubric-world/3394219-rozliv-nafti-bila-beregiv-peru-viavivsa-udvici-bilsij-niz-vvazalosa.html
44. URL: https://lb.ua/tag/9337_razliv_nefti
45. URL: https://lb.ua/world/2015/08/07/313022_turetskoe_sudno_razlilo_neft_vblizi.html
46. URL: https://hromadske.ua/posts/u-kakhovskomu-stavsia-rozlyv-naftoproduktiv
47. Jasperse L. et al. Hypoxia and reduced salinity exacerbate the effects of oil exposure on sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus) reproduction. *Aquatic Toxicology*. 2019. 212: 175–185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.05.002.
48. Wang F. et al. In Situ Separation and Collection of Oil from Water Surface via a Novel Superoleophilic and Superhydrophobic Oil Containment Boom. *Langmuir*. 2014. 30 (5): 1281–1289. DOI: https://doi.org/10.1021/la403778e.
49. Lee C. et al.Water purification: oil–water separation by nanotechnology and environmental concerns. *Environmental Science: Nano*. 2017. 4(3): 514–525. DOI: https://doi.org/10.1039/c6en00505e.
50. Patalano A. et al. Scaling sorbent materials for real oil-sorbing applications and environmental disasters. *MRS Energy & Sustainability*. 2019. 6: 3. DOI: https://doi.org/10.1557/mre.2019.3.
51. Paulauskienė T., Jucikė I. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015. 22 (19): 14874–14881. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-015-4725-y.
52. Paulauskienė T. et al. The Use of Natural Sorbents for Spilled Crude Oil and Diesel Cleanup from the Water Surface. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2014. 225(6) DOI: https://doi.org/10.1007/s11270-014-1959-0.
53. Hao L. et al Design of submicron structures with superhydrophobic and oleophobic properties on zinc substrate. *Materials & Design*. 2015. 85: 653–660. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.057.
54. Hejazi I. et al. Transforming an intrinsically hydrophilic polymer to a robust self-cleaning superhydrophobic coating via carbon nanotube surface embedding. *Materials & Design*. 2015. 86: 338–346. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.092.
55. Du J. et al. HKUST-1 MOFs decorated 3D copper foam with superhydrophobicity/ superoleophilicity for durable oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. 573: 222–229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.064.
56. Yan T. et al. Magnetic textile with pH-responsive wettability for controllable oil/water

separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. 575: 155–165. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.083.

57. Yazdanshenas M. E., Shateri-Khalilabad M. One-Step Synthesis of Superhydrophobic Coating on Cotton Fabric by Ultrasound Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. 52 (36): 12846–12854. DOI: https://doi.org/10.1021/ie401133q.
58. Li D. et al. Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. 52 (1): 516–524. DOI: https://doi.org/10.1021/ie302288k.
59. Dong T., Xu G., Wang F. Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers. *Industrial Crops and Products*. 2015. 76: 25–33. DOI: https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015. 06.034.
60. Xu B. et al. Facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic glass-fiber fabric for water-in-oil emulsion separation. *Textile Research Journal*. 2018. 89 (13): 2674–2681. DOI: https://doi.org/10.1177/0040517518801189.
61. Bai X. et al. Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation. Separation and Purification Technology. 2019. 210: 402–408. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018. 08.010.
62. Dashairya L., Barik D. D., Saha P. Methyltrichlorosilane functionalized silica nanoparticles-treated superhydrophobic cotton for oil–water separation. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. 16 (4): 1021–1032. DOI: https://doi.org/10.1007/s11998-018-00177-z.
63. Tan X. et al. Superhydrophobic/superoleophilic corn straw as an eco-friendly oil sorbent for the removal of spilled oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/s10098-019-01808-8.
64. Lva N. et al.Study of the Kinetics and Equilibrium of the Adsorption of Oils onto Hydrophobic Jute Fiber Modified via the Sol-Gel Method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018. 15 (5): 969. DOI: https://doi.org/10.3390/ijerph15050969.
65. Lee J. et al. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal. *Chemical Engineering Journal*. 2016. 289: 1–6. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.026.
66. Sun H. et al. Reduced graphene oxide-coated cottons for selective absorption of organic solvents and oils from water. *RSC Advances*. 2014. 4(58): 30587. DOI: https://doi.org/10.1039/c4ra03208j.
67. Ge B. et al. A graphene coated cotton for oil/water separation. *Composites Science and Technology*. 2014. 102: 100–105. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.020.
68. Hoai N. T., Sang N. N., Hoang T. D. Thermal reduction of graphene-oxide-coated cotton for oil and organic solvent removal. *Materials Science and Engineering*. 2017. 216: 10–15. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.007.
69. T. Zhu et al. Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation. *Materials & Design*. 2017. 134: 342–351. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.071.
70. Deschamps G. et al. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. *Environmental Science & Technology*. 2003. 37 (5): 1013–1015. DOI: https://doi.org/10.1021/es020061s.
71. Lee J., Kim D., Kim Y. High-performance, recyclable and superhydrophobic oil absorbents consisting of cotton with a polydimethylsiloxane shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. 35: 140–145. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.025
72. Toyoda M., Aizawa J., Inagaki M. Sorption

and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite. *Desalination*. 1998. 115 (2): 199–201. DOI: https://doi.org/10.1016/s0011-9164(98)00038-1.
73. Sykam N., Kar K. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. *Materials Letters*. 2014. 117: 150–152. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.003.
74. Riaz M. et al. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water. *RSC Advances*. 2017. 7 (47): 29722–29731. DOI: https://doi.org/10.1039/c7ra02886e.
75. Iqbal M., Abdala A. Oil spill cleanup using graphene. Environmental Science and Pollution Research. 2012. 20 (5): 3271–3279. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-012-1257-6.
76. Stewart D., Morrison I. M. Ft-ir spectroscopy as a tool for the study of biological and chemical treatments of barley straw. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1992. 60 (4): 431–436. DOI: https://doi.org/10.1002/jsfa.2740600405.
77. Nasrollahzadeh M. et al. Recent progresses in the application of cellulose, starch, alginate, gum, pectin, chitin and chitosan based (nano)catalysts in sustainable and selective oxidation reactions: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2020. 241: 116353. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020. 116353
78. Nikiforova T., Kozlov V., Loginova V. Peculiarities of the Adsorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Media by Modified Cellulose. *Adsorption Science & Technology*. 2014. 32(5): 389–402. DOI: https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.5.389.
79. Witek-Krowiak A., Szafran R. G., Modelski S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. 2011. 265 (1): 126–134. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042.
80. Ong P.-S., Ong S.-T., Hung Y.-T. Utilization of Mango Leaf as a Low-Cost Adsorbent for the Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution. *Asian Journal of Chemistry*. 2013. 25 (11): 6141–6145. DOI: https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14290.
81. Benaïssa H., Elouchdi M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2007. 46 (7): 614–622. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006.
82. Liang S. et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 170 (1): 425–429. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.078
83. Mishra S., Maiti A. The efficiency of Eichhornia crassipes in the removal of organic and inorganic pollutants from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. 24 (9): 7921–7937. DOI: https://doi.org/10.1007/s11356-016-8357-7.
84. K. Tiemann et al. Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in Alfalfa Biomass. *Environmental Science & Technology*. 1999. 33(1): 150–154. DOI: https://doi.org/10.1021/es9804722.
85. Quek, S., Wase, D., Forster, C. The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*. 1998. 24(3): 251–256.
86. Sanyahumbi D., Duncan J., Zhao M. et al. Removal of lead from solution by the non-viable biomass of the water fern Azolla filiculoides. *Biotechnol. Lett*. 1998. 20: 745–747.
87. Iqbal M., Saeed A., Zafar S. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} removal by mango peel waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 164(1): 161–171. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.141
88. Pagnanelli F., Mainelli S., Vegliò F., & Toro L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium

modelling. *Chemical engineering science*. 2003. 58(20): 4709–4717.. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.08.001.

89. Singh K., Talat M., Hasan S. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresource Technology*. 2006. 97(16): 2124–2130. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.016.
90. Karnitz O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 2007. 98(6): 1291–1297. DOI: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.013.
91. Bethke K. et al. Functionalized Cellulose for Water Purification, Antimicrobial Applications, and Sensors. *Advanced Functional Materials*. 2018. 28(23): 1800409. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201800409.
92. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2003. 485(2): 221–232. DOI: https://doi.org/10.1016/s0003-2670(03)00416-1.
93. Shrestha B. et al. Exhausted Tea Leaves – a low cost bioadsorbent for the removal of Lead (II) and Zinc (II) ions from their aqueous solution. *Journal of Nepal Chemical Society*. 2013. 30. 123–129. DOI: https://doi.org/10.3126/jncs.v30i0.9383.
94. Hameed B. H. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. 161(2–3): 753–759. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.019.
95. Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Mitropoulos A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical Engineering Journal*. 2012. 189–190: 148–159. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.045.
96. Bhatti H. N. Et. al. Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. 150: 861–870. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.093.
97. Sohni S. et al. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. 132. 1304–1317. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151.
98. Gnanasekaran D. Green Biopolymers and Its Nanocomposites in Various Applications: State of the Art. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. *Singapore*. 2019. 1: 27. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-13-8063-1_1.
99. Memon S. Q. et al. Evaluation of banana peel for treatment of arsenic contaminated water. *Proceedings of the 1st Technical Meeting of Muslim Water Researchers Cooperation*. 2008. 105–109.
100. H. Wang et al. Removal of phosphate and chromium(vi) from liquids by an amine-crosslinked nano-Fe3O4 biosorbent derived from corn straw. *RSC Advances*. 2016. 6(53): 47237–47248. DOI: https://doi.org/10.1039/c6ra06801d.

Стаття надійшла 11.06.2022.