

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. В. Чудінович, Л. А. Миронюк, Д. В. Миронюк, О. І. Оліфан, І. М. Даниленко
СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ
НАНОКОМПЗИТИВ ZnO , ЛЕГОВАНИХ La_2O_3 69

Олена К. Трунова, Марія Ю. Русакова, Олександра С. Бережницька,
Олександр О. Роговцов, Тамара О. Макорик
КОМПЛЕКСИ $Nd(III)$ І 3d-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІНДИБУРШТИНОВОЇ
КИСЛОТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИФУНГАЛЬНІ ЗАСОБИ 85

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Т. С. Губецька, В. Я. Демченко, Н. Г. Кобилінська
СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ Ni , Fe -ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ
ТА ЇХНІХ МАГНІТНИХ НАНОКОМПЗИТИВ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ
І КОНЦЕНТРУВАННЯ ІОНІВ $Cs(I)$ та $Sr(II)$ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ 100

Р. Е. Хома, С. В. Водзинський, Д. Г. Клімов
ІМПРЕГНОВАНІ АКТИВОВАНІ ВУГІЛЬНІ МАТЕРІАЛИ РЕСПІРАТОРНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ І ХЕМОСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ 124

ХРОНІКА

А. О. Омельчук, Л. Б. Коваль
ЖИТТЄВИЙ І ТВОРЧИЙ ШЛЯХ ДЕЛІМАРСЬКОГО ЮРІЯ КОСТЯНТИНОВИЧА
З НАГОДИ 120-Ї РІЧНИЦІ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ 145

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O. V. Chudinovych, L. A. Myroniuk, D.V. Myroniuk, O. I. Olifan, I. M. Danylenko
STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY
OF UNDOPED, La_2O_3 -DOPED ZnO NANOCOMPOSITES..... 69

**Olena K. Trunova, Maria Yu. Rusakova, Oleksandra S. Berezhnytska,
Oleksandr O. Rohovtsov, Tamara O. Makotryk**
COMPLEXES OF Nd(III) AND 3d-METALS BASED ON ETHYLENEDIAMINEDISUCCINIC
ACID AS POTENTIAL ANTIFUNGAL AGENTS..... 85

PHISICAL CHEMISTRY

T.S. Hubetska, V.Ya. Demchenko, N.G. Kobylinska
SORBENTS BASED ON THE Ni,Fe-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND ITS MAGNETIC
NANOCOMPOSITES FOR DEACTIVATION AND PRECONCENTRATION
OF Cs(I) AND Sr(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS. 100

R. E. Khoma, S. V. Vodzinskyi, D. G. Klimov
IMPREGNATED ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR RESPIRATORY PURPOSE.
CHEMISORPTION OF SULFUR DIOXIDE..... 124

CHRONICLE

A. O. Omelchuk, L.B. Koval
THE LIFE AND CREATIVE PATH OF YURIY DELIMARSKYI
(ON THE OCCASION OF THE 120 OF THE BIRTH OF YURIY DELIMARSKYI)..... 145

СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ ZnO, ЛЕГОВАНИХ La_2O_3

О. В. Чудінович^{1,2}, Л. А. Миронюк¹, Д. В. Миронюк¹, О. І. Оліфан¹, І. М. Даниленко³

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3, Київ 03142, Україна;

²Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
просп. Перемоги, 37, м. Київ 03056, Україна;

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ 02000,

*E-mail: chudinovych_olia@ukr.net

Наноккомпозити ZnO, леговані La^{3+} , із різним вмістом La_2O_3 (1–5 %) отримано методом Печіні з нітратних розчинів. Розчини нітратів Zn^{2+} та La^{3+} попередньо отримали розчиненням оксидів цинку та лантану зі вмістом основного компонента 99,99 % в азотній кислоті. Досліджено вплив легування оксидом лантану на мікроструктуру, морфологію, оптичні властивості та фотокаталітичну активність нанопорошків ZnO. Властивості нанопорошків досліджували методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії (РЕМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі «ДРОН-3» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) за кімнатної температури. На дифрактограмах отриманих порошків ZnO, легованих La_2O_3 , присутня в основному одна фаза. За результатами СЕМ порошки мали конгломератну структуру. Нелегований ZnO має середній розмір частинок 43 нм, тоді як середній розмір частинок ZnO, легований La^{3+} , коливається від 64 до 80 нм. Встановлено, що морфологія частинок порошку першою чергою залежить від вмісту в матеріалі La^{3+} . На спектрах фотолюмінесценції нанопорошків ZnO при збільшенні концентрації La_2O_3 спостерігаємо смуги при 400 нм, зумовлені появою домішок, які викликають дефекти міжвузлового цинку та цинкових вакансій, а також їхнє розширення зі зсувом у довгохвильову область. Фотокаталітичні властивості нанопорошків ZnO, легованих оксидом лантану, досліджували з використанням метилового оранжевого як модельного барвника з опроміненням лампою Osram Ultra-Vitalux (300 Вт). Результати досліджень вказують на те, що отримані порошки є потенційними кандидатами для практичного застосування у фотокаталізі.

Ключові слова: нанопорошки, оксид цинку, оксид лантану, фотокаталіз.

ВСТУП. В останні роки об'єктами інтенсивних досліджень стали нові різноманітні фотокаталітичні матеріали. Фотокатализатори на основі оксидів виділяються серед інших матеріалів своєю високою стабільністю, хімічною стійкістю і механічною міцністю. Тому розроблення нових оксидних фотокаталітичних матеріалів є актуальною проблемою.

Фотокаталітичний розпад органічних речовин відбувається за тісного контакту їх із фотоактивними матеріалами. Тому площа контакту є дуже важливою для проходження ефективного фотокаталізу. Це визначає значний вплив морфології матеріалів на їхню фотокаталітичну активність. Так, було встановлено, що фотокаталітична активність дуже зростає з диспергуванням матеріалів. У багатьох роботах саме оксидні порошки були об'єктами дослідження фотокаталітичних властивостей [1–17].

Загальновідомо, що матеріали на основі ZnO демонструють високі фотокаталітичні властивості. Вони є перспективними кандидатами для практичного застосування. Перевагами використання ZnO як фотокатализатора перед іншими є його висока квантова ефективність, окисно-відновний потенціал, відмінна хімічна і фізична стабільність, нетоксичність та дешевизна технологій його отримання [18]. Встановлено, що фотокаталітичні і бактерицидні властивості матеріалів на основі ZnO залежать від їхньої морфології і можуть бути посилені додаванням деяких матеріалів (CdS, CeO₂, TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Ag₂) [18].

Рідкісноземельні оксиди використовують як допанти до фотокаталітичних матеріалів [1–22]. Додавання рідкісноземельних елементів посилило фотоактивні власти-

вості оксидних матеріалів на основі TiO₂ і ZnO [18].

Серед рідкісноземельних елементів лантан (La) є легуючою добавкою, яка покращує властивості напівпровідникових матеріалів, таких як діелектрична проникність і каталітична активність, а також сприяє більш контрольованому росту якісних тонких плівок ZnO. Ці тонкі плівки рекомендують для застосування в магнітних датчиках газу, сонячних елементах, приладах спітроніки, конденсаторів та в медицині. ZnO, легований La₂O₃, продемонстрував антибактеріальну активність проти всіх протестованих штамів бактерій, але більш виражену проти збудника пневмонії – *Klebsiella pneumonia*. Легування ZnO лантаном призводить до утворення більшої кількості поверхневих дефектів, які перешкоджають рекомбінації фотогенерованих електронно-діркових пар, що, відповідно, покращує фотокаталітичну активність [19].

Композитний фотокатализатор ZnO/La₂O₃, легований лужним металом – калієм, було синтезовано золь-гель-методом. Калій використовують як активатор для підвищення активності, селективності або стабільності в каталітичних реакціях. Результати показали, що на відміну від чистого ZnO, K-легування значно змінило мікроструктуру, морфологію, оптичні властивості та фотокаталітичні характеристики композиту ZnO/La₂O₃. Було виявлено, що вміст калію 10 мол.% є оптимальним для отримання композиту ZnO/La₂O₃ з найвищою фотокаталітичною активністю. Фотокаталітична ефективність деградації фенолу K-легованим ZnO/La₂O₃ композитом становила 98,5% після 2,5 годин опромінення видимим світлом. Оксид лантану було

визнано ефективним для покращення активності та стабільності каталізатора ZnO [20]. Методом співсаджень синтезовано наночастинки ZnO, леговані La [21]. Встановлено, що структурні, оптичні та фотокаталітичні властивості значною мірою залежать від включення іонів La^{3+} до решітки ZnO. ZnO з морфологією у формі сферичних нанокристалів продемонстрував вищу фотокаталітичну активність, ніж ZnO з іншою морфологією, завдяки малому розподілу розмірів кристалів, високій питомій площі поверхні та великій кількості кисневих вакансій. Автори статті дійшли висновку, що отримана морфологія з меншим розміром частинок, високою кристалічністю та наявними поверхневими дефектами значно підвищує фотокаталітичну активність наночастинок ZnO, легованих La.

На підставі наведених даних можна сказати, що дослідження порошків ZnO, легованих рідкісноземельними оксидами, також може мати як науковий інтерес, так і практичне значення. У зазначеній роботі отримано та вивчено властивості нанопорошків на основі оксиду цинку, легованого оксидом лантану.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанопорошки ZnO, легованого оксидом лантану, отримано методом Печіні. Суть методу полягає в досягненні високого ступеня змішування катіонів у розчині, контрольованому переході розчину в полімерний гель, видаленні полімерної матриці з утворенням оксидного прекурсору та збереженні високого ступеня однорідності. Як вихідні речовини використовували розчини нітратів Zn^{2+} та La^{3+} , які отримували розчиненням у нітратній кислоті оксиду цинку та лантану

зі вмістом основного компоненту 99,99 %. Перед приготуванням вихідних розчинів оксиди попередньо просушували у муфелі за 300 °C протягом 2 годин. Із розчинів нітратів готували суміш із різним вмістом La^{3+} . Отриманий прекурсор висушували за 150 °C протягом 24 годин, а потім піддавали термообробленню за 800 °C.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано на установці «ДРОН-3М» за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму – 20 мА, крок сканування – 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 80°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC ($\sigma \pm 0.0002$). Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS, Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Об'єм елементарної комірки визначали за допомогою даних розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом [22, 23]:

- кубічна симетрія: $V_{ek} = a^3$
- моноклінна симетрія: $V_{ek} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
- гексагональна симетрія: $V_{ek} = 0.866 \cdot a^2 \cdot b$
- ромбічна симетрія: $V_{ek} = a \cdot b \cdot c$

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону за -196 °C (одноточковий метод BET). Суть методу полягає в тому, що досліджувані зразки аналізують в ідентичних умовах зі стандартним зразком із відомою і стабільною протягом тривалого часу питомою поверхнею. У цьому випадку як еталон використовували кремнезем (цитохром C-80) із питомою поверхнею 80 м²/г.

Газова суміш містила 5 об.% Ar (газ адсорбат) та 95 об. % He (газ-носіє).

Скануючу електронну мікроскопію (SEM) застосовували для оцінки однорідності порошків. Нанопорошки наносили на клеючу підкладку (графітовий термоскотч). Зразки досліджували без напilenня.

Спектри комбінаційного розсіювання світла та фотолюмінесценції реєстрували за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащеного CCD-детектором, за кімнатної температури в геометрії оберненого розсіювання. Випромінювання твердотільного лазера (532 нм) та HeCd-лазера (325 нм) фокусували на зразок за допомогою мікроскопа Olympus BX 41 і використовували для дослідження комбінаційного розсіювання в нерезонансних та умовах збудження ФЛ. При цьому діаметр аналізованої плями складав 1 мкм, а спектральна роздільна здатність 1 см⁻¹.

Фотокаталітичну активність порошків оксиду цинку, легованих оксидом лантану, досліджували за розкладанням метилового оранжевого (МО), який використовували як модельний забруднювач. Порошки нелегованого оксиду цинку та легovanого La₂O₃ (1–5%) диспергували у водному розчині МО з початковою концентрацією 10 мг/л. Отримані суспензії перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хв у темряві до досягнення адсорбційно-десорбційної рівноваги між метиловим оранжевим і поверхнею каталізатора. Вміст порошку каталізатора в розчині МО становив 2 г/л. Зразки опромінювали лампою Osram Ultra-Vitalux потужністю 300 Вт упродовж 30, 60, 90 і 120 хвилин відповідно. Через зазначені проміжки часу 5 мл суспензії фільтрували для видалення фотокаталізатора та

вимірювали спектри пропускання на сучасному двопроменевому УФ-спектрофотометрі Shimadzu UV2600i. Як стандарт використовували дистильовану воду. МО має два піки поглинання в дистильованій воді при 270 нм і 465 нм відповідно. Концентрацію МО барвника контролювали шляхом вимірювання пропускання видимого поглинання при 465 нм на кожній стадії фотодеградації. Відповідно до закону Бера – Ламберта, концентрація МО лінійно пропорційна значенню пропускання (Т) при 465 нм [24]. Концентрацію МО в досліджуваних розчинах визначали шляхом вимірювання коефіцієнта пропускання при 465 нм.

Ефективність деградації (DE) розраховували згідно з рівнянням (1):

$$DE = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація барвника, C – концентрація після фотоопромінення.

Кінетику деградації барвника МО описано моделлю реакції псевдопершого порядку (2):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t, \quad (2)$$

де C_0 і C – концентрації МО барвника у водному розчині в момент часу $t = 0$ і певний час t , відповідно, k – константа швидкості деградації псевдопершого порядку [25]. Похибка вимірювання концентрації барвника становила не більше 0,1 мг/л.

Структурні властивості порошків ZnO, легованих La₂O₃

На рис. 1 представлено дифрактограми порошків ZnO, легованих La₂O₃. На рис. 1 видно, що у зразках із вмістом оксиду лан-

тану 1, 2, 3, 5 % присутня лише одна фаза; присутності інших піків, що відповідають La, La_2O_3 або будь-яким іншим додатковим фазам, не спостерігаємо. Це свідчить про необмежену розчинність і однорідність іонів La^{+3} у решітці ZnO. Всі зразки мають полікристалічну структуру, що відповідає гексагональній фазі вюрциту ZnO. Дифрактограми проіндексовано картою ICDD

№ 01-036-1451 ($a = 0,3250$ нм, $c = 0,5206$ нм). Основні піки належать площинам (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) і (202). Збільшення кількості іонів La^{+3} в оксиді цинку призводить до зміни, а саме збільшення періоду ґратки (табл. 1, рис. 2). Таке збільшення можна пояснити розмірним фактором – радіус іонів La^{+3} (0,103 нм) більший за радіус Zn^{+2} (0,074 нм).

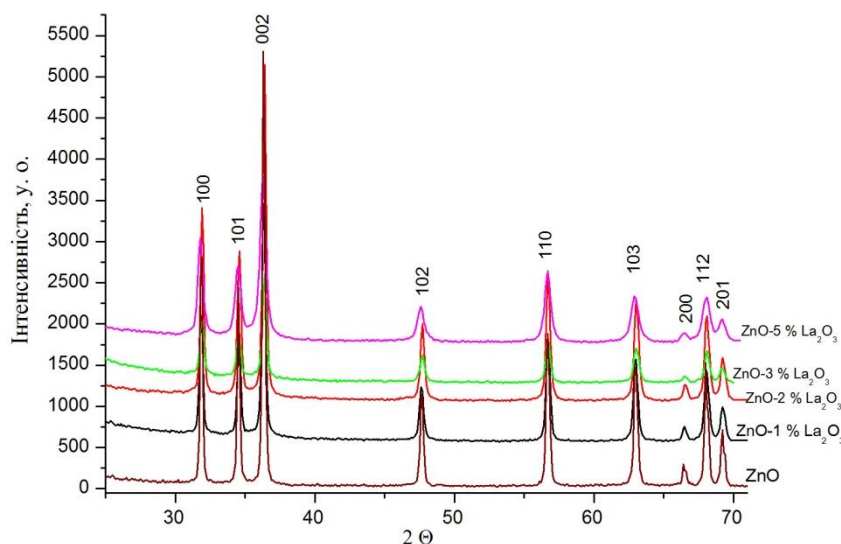


Рис. 1 – Дифрактограми порошків чистого ZnO та легованого 1, 2, 3, 4, 5 % La_2O_3
Fig. 1 – XRD patterns of ZnO and La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites.

Таблиця 1

Структурні властивості порошків ZnO, легованих La_2O_3

Table 1.

Structural properties of La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites.

Зразок	Параметри елементарної комірки $\sigma \pm 0.0002$, нм		c/a	Об'єм комірки V, нм ³
	a	c		
ZnO	0.3248	0.5200	1.601	0.0475
ZnO-1 % La_2O_3	0.3247	0.5200	1.601	0.0475
ZnO-2 % La_2O_3	0.3244	0.5201	1.603	0.0474
ZnO-3 % La_2O_3	0.3246	0.5201	1.602	0.0475
ZnO-4 % La_2O_3	0.3249	0.5202	1.601	0.0476
ZnO-5 % La_2O_3	0.3247	0.5204	1.604	0.0475

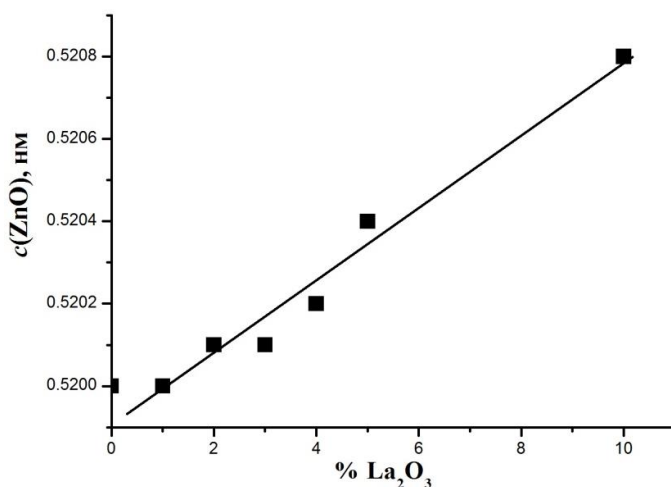


Рис. 2 – Залежність параметра елементарної комірки c оксиду цинку від вмісту La_2O_3

Fig. 2 – Dependence of the unit cell parameter c of zinc oxide on the La_2O_3 content.

Адсорбційно-структурні дослідження

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону за -196°C (метод БЕТ в одній точці). Значення питомої поверхні дослідного зразка обчислювали за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{Sc_{\text{шт}} \cdot F_c \cdot m_c}{F \cdot m},$$

де $S_{\text{шт}}$ і $Sc_{\text{шт}}$ – питома поверхня зразка та стандарту відповідно, $\text{m}^2/\text{г}$; F і F_c – площа піку десорбції аргону досліджуваного зразка та стандарту відповідно (хроматографічні дані); m і m_c – маса зразка та стандарту відповідно, г. Встановлено, що зі збільшенням вмісту оксиду лантану питома поверхня отриманих нанопорошків зростає (табл. 2).

Дослідження морфології і хімічного складу порошків ZnO, легованих оксидом лантану

Відповідно до СЕМ, синтезовані порошки мають конгломератну структуру. У самому конгломераті спостерігаємо частинки, розмір яких не перевищує 100 нм, рис. 3.

Таблиця 2

Питома поверхня наноконкомпозитів ZnO, легованих La_2O_3

Table 2.

Specific surface area of La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites.

Зразок	Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$
ZnO	3,8
ZnO-1 % La_2O_3	7,5
ZnO-2 % La_2O_3	7,7
ZnO-3 % La_2O_3	7,8
ZnO-4 % La_2O_3	7,8
ZnO-5 % La_2O_3	11,8

Морфологія частинок порошків першою чергою залежить від вмісту La^{3+} у матеріалі. У чистому оксиді цинку частинки мають правильну форму розміром від 20 до 50 нм, із середнім розміром 43 нм; також спостерігають поодинокі частинки розміром 5 нм. Введення La^{3+} призвело до характерної зміни морфології частинок та їхніх розмірів. Частинки почали набувати пластинчасту форму, а їхні середні планарні розміри зросли до 64 нм.

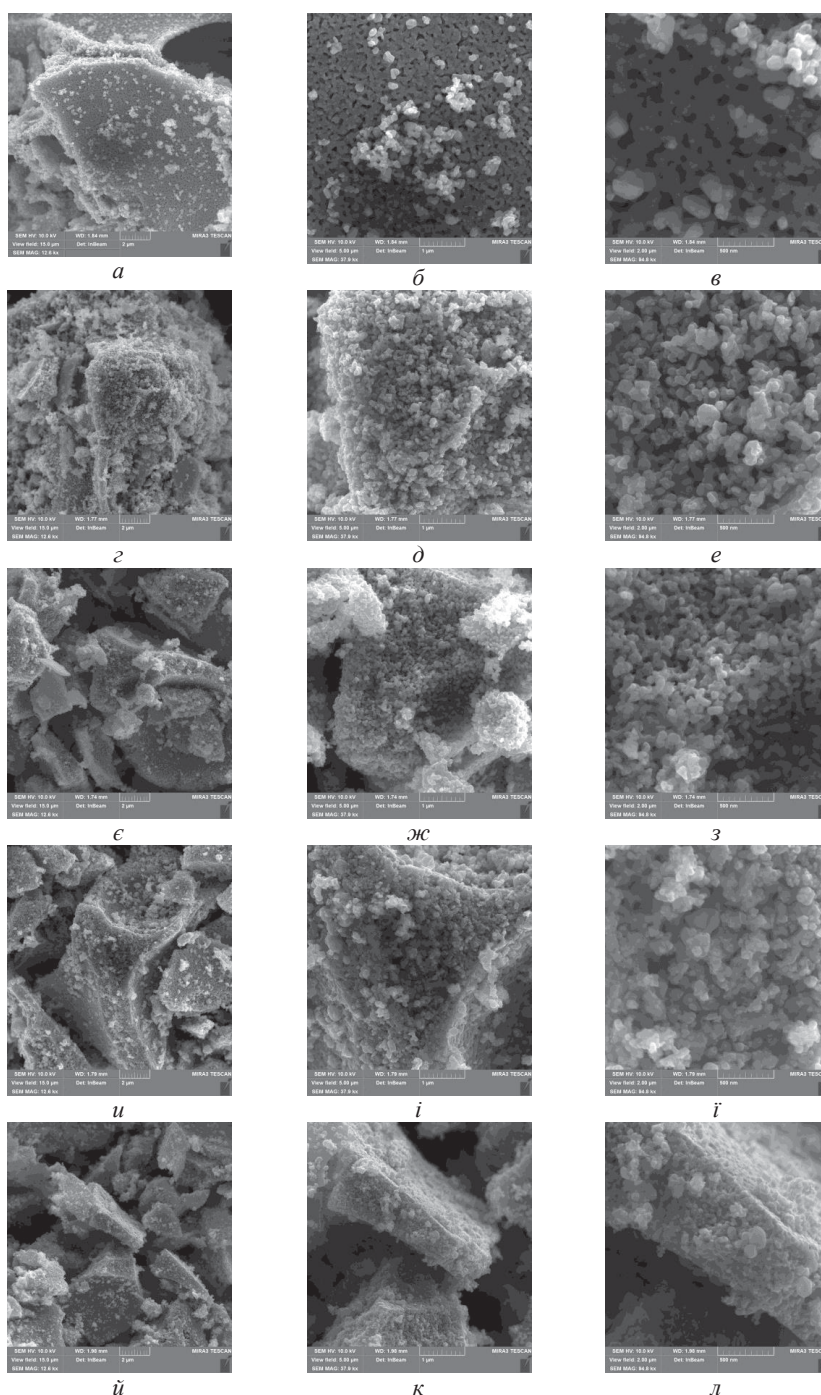


Рис. 3 – Порошки оксиду цинку, легованого оксидом лантану (а, б, в) 1 % La^{3+} , (г, д, е) 2 % La^{3+} , (е, ж, з) 3 % La^{3+} , (и, і, ї) 4 % La^{3+} , (й, к, л) 5 % La^{3+}

Fig. 3 – Powders of pure zinc oxide (a, b, c) and doped with 1 % La^{3+} (d, e, f), 2 % La^{3+} (g, h, i), 3 % La^{3+} (j, k, l), 4 % La^{3+} (m, n, o), 5 % La^{3+} (p, q, r).

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Для дослідження впливу легування La^{3+} на структурні та вібраційні властивості порошків ZnO було проведено вимірювання комбінаційного розсіювання. Відповідно до теорії груп, ZnO зі структурою вюрциту належить до просторової групи C_{6v}^4 з двома формульними одиницями на елементарну комірку. Елементарна комірка ZnO складається з чотирьох атомів, кожен з яких займає позицію C_{3v} , що веде до 12 фононних гілок (дев'яти оптичних і трьох акустичних). Незвідний вираз оптичних фононів подають як $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моді A_1 і E_1 є полярними і їх можна поділити на поперечно-оптичні (TO) і поздовжні оптичні (LO) фонони, тоді як моді B_1 є раманівськими неактивними [26]. Інтенсивність цих смуг залежить від перерізу розсіювання цих мод. Неполарні моді E_2 є раманівськими

активними і мають два хвильові числа, а найнижче – E_2^{low} і високе – E_2^{high} , пов'язані з рухом підґраток цинку (Zn) і кисню (O) відповідно.

На рис. 4 показано спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) для нелегованих та легованих оксидом лантану нанопорошків оксиду цинку. У зразках виявлено типові чіткі смуги комбінаційного розсіювання E_2^{high} і E_2^{low} , спостерігаємо смуги A_1^{TO} , A_1^{LO} .

Встановлено, що лантан-індуковані смуги зміщено – 105, 191, 411 cm^{-1} (рис. 4). У зразках з оксидом лантану зі збільшенням концентрації спостерігаємо уширення і зміщення смуги E_2^{high} у низькочастотну область. Помітне збільшення інтенсивності компоненти A_1^{LO} при збільшенні концентрацій оксиду лантану в порошках. Це підтверджує, що іони La^{3+} заміщують позиції Zn^{2+} у структурі ZnO.

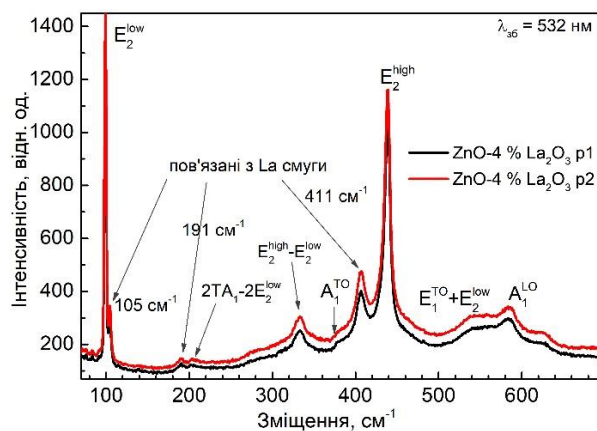
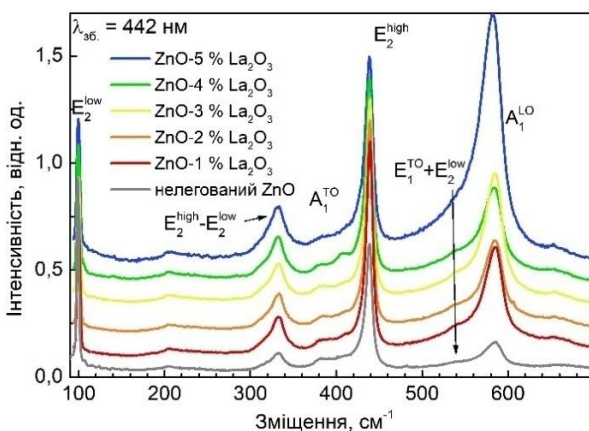


Рис. 4 – Спектри комбінаційного розсіювання світла порошків оксиду цинку, легованого La^{3+}

Fig. 4 – Raman scattering spectra of ZnO powders doped with La^{3+}

Дослідження фотолюмінесценції

У спектрах фотолюмінесценції порошків ZnO спостерігали випромінювання

на краю забороненої зони близько 389 нм і глибоке випромінювання, пов'язане з переходами від дефектів на 560 нм [27]. Віднос-

но вузький максимум в УФ-області близько 385 нм у зразках відповідає випромінюванню під час рекомбінації вільних екситонів [28]. Зі збільшенням концентрації La_2O_3 спостерігаємо смуги при 400 нм, зумовлені появою домішок, які викликають дефекти міжвузлового цинку та цинкових вакансій та їхнє розширення зі зсувом у довгохвильову область (рис. 5).

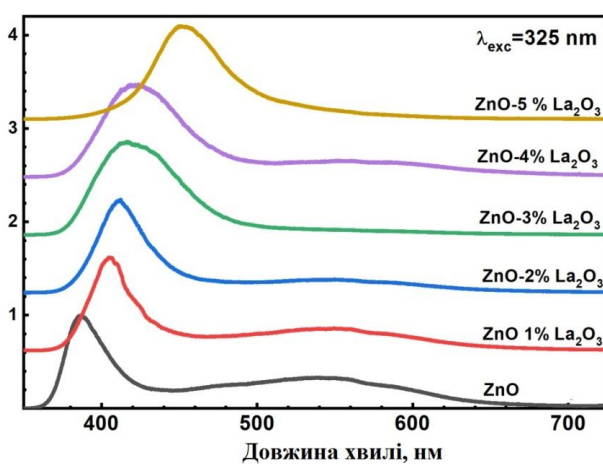


Рис. 5 – Спектри фотолюмінесценції нанопорошків ZnO та ZnO легованого La_2O_3 (1–5%)

Fig. 5 – Photoluminescence spectra of ZnO and La-doped ZnO (1–5%) nanopowders.

Дослідження фотокаталітичної активності порошків оксиду цинку, легованого оксидом лантану

Досліджено фотокаталітичну активність нелегованих та легованих 1–5 % оксидом лантану нанопорошків (НП) ZnO шляхом розкладання водного розчину барвника метилового оранжевого (МО). Метилловий оранжевий належить до групи органічних азобарвників, які широко використовують у поліграфічній, текстильній та інших галузях промисловості. Його потрапляння в

навколишнє середовище має токсичну дію на живі організми і, зокрема, канцерогенну дію на людину [29]. Для дослідження фотокаталітичної активності НЧ ZnO, легованих La_2O_3 , порошковий каталізатор диспергували у водному розчині МО (10 мг/л) та опромінювали лампою Osram Ultra-Vitalux потужністю 300 Вт упродовж 30, 60 с, 90 і 120 хв.

На рис. 6 представлено кінетику фотодеградації барвника МО НП ZnO та легованих La_2O_3 .

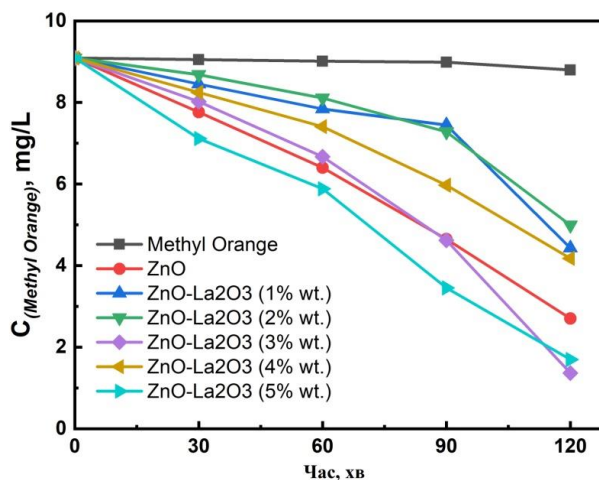


Рис. 6 – Кінетика фотодеградації метилового оранжевого порошками ZnO, легованими оксидом лантану (1–5 %)

Fig. 6 – Kinetics of MO dye photodegradation by undoped and La_2O_3 -doped ZnO nanocomposites (1–5 %).

Отримані результати показали, що НЧ ZnO, леговані La^{3+} , залежно від кількості оксиду лантану мають нижчу і вищу фотокаталітичну активність порівняно з нелегованими НЧ ZnO. Фотокаталітична ефективність порошків чистого оксиду цинку становить 70 % після 120 хв опромінення.

Водночас ФКА порошоків оксиду цинку, легованих оксидом лантану 3 і 5 мас.%, становить ~83 і 8 % відповідно. Для порошоків оксиду цинку з меншим вмістом оксиду лантану (1–4 мас.%) цей показник знизився до ~50 % (рис. 7).

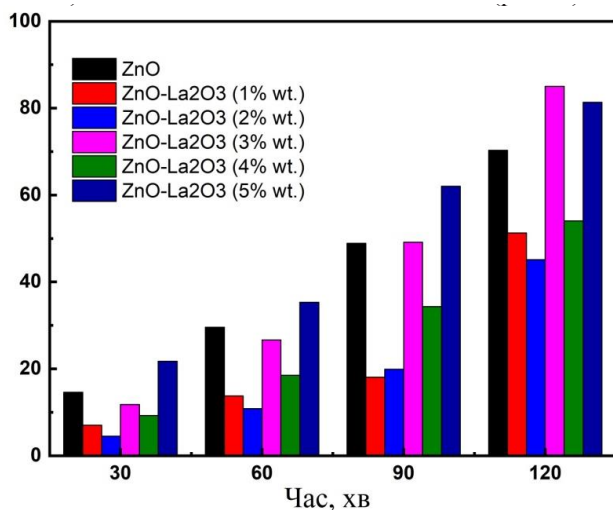


Рис. 7 – Ефективність деградації (%) метилового оранжевого порошками ZnO та ZnO- La_2O_3 (1–5 %)

Fig. 7 – Degradation efficiency (%) of Methyl Orange by ZnO and ZnO- La_2O_3 (1–5 %).

Причиною зниження фотокаталітичної активності нанопорошків ZnO, легованих La^{3+} , порівняно з чистим ZnO може бути збільшення розміру частинок ZnO після легування оксидом лантану. З отриманих результатів можна зробити висновок, що оптимальна концентрація легуючої добавки La^{3+} становить не більше 3–5 % мас. Тому вибір умов отримання (спосіб і концентрація) легованих порошоків оксиду цинку відіграє важливу роль у створенні матеріалу з необхідними фотокаталітичними властивостями. У цьому випадку зниження фотокаталітичних властивостей також може

мати практичне значення. Для уповільнення розкладання пігментів під дією УФ-випромінювання перспективним є використання матеріалів на основі оксиду цинку зі зниженою фотокаталітичною активністю.

Кінетику реакції руйнування барвника МО можна описати моделлю псевдопершого порядку для низьких концентрацій барвника $\ln(\frac{C}{C_0}) = -k \cdot t$, де C_0 і C – концентрації МО в момент часу $t=0$ і певний час t , k – константа швидкості псевдопершого порядку. Побудовано залежність $\ln(\frac{C}{C_0})$ від часу опромінення, з нахилу якої було розраховано константу швидкості деградації K . Залежність $\ln(\frac{C}{C_0})$ від часу опромінення дозволяє оцінити швидкість фотодеградації барвника МО, яку представлено у вигляді діаграми на рис. 8.

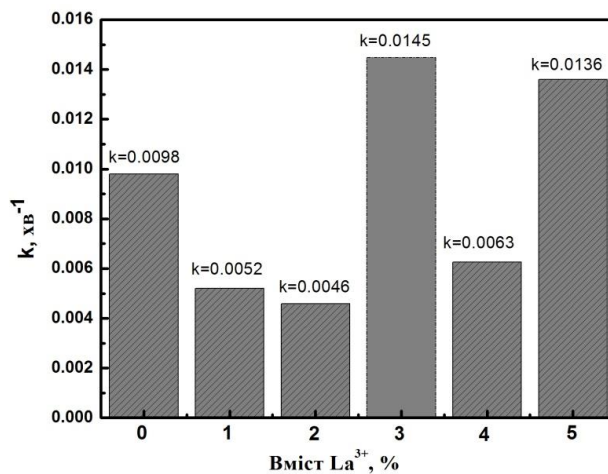
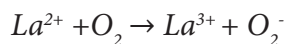
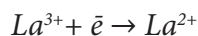
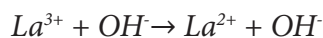
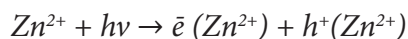
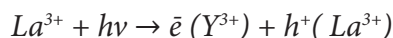


Рис. 8 – Константа швидкості порошоків ZnO, легованими оксидом лантану (1–5 %)

Fig. 8 – Degradation rate constant (k) versus La^{3+} content in ZnO nanopowders.

Залежності були лінійними у всьому часовому діапазоні 30–120 хв, а обчислені значення константи швидкості деградації K для легованих оксидом лантану зразків мають значення в межах 0,0046–0,0145 хв⁻¹, для нелегованих – 0,0098 хв⁻¹. Збільшення фотокаталітичної активності легованих оксидом лантану порошків зумовлено в цьому випадку зменшенням розмірів наночастинок порошку і, своєю чергою, – збільшенням питомої поверхні.

Фотокаталітичні реакції протікають за допомогою радикалів $\text{OH}\cdot$ і O_2^- , сформованих на поверхні HC ZnO , легованих La^{3+} [30]. Під час фотокаталізу іон La^{3+} поглинає електрон і пригнічує електронно-діркову рекомбінацію, сприяючи наступним окисно-відновним реакціям:



Супероксид-іони O_2^- викликають реакцію розкладання, як зазначено вище. Фотонному поглинанню МО сприяє наявність іонів La^{3+} , оскільки ці іони захоплюють електрони та пригнічують електронно-діркову рекомбінацію. Збільшення енергії забороненої зони позитивно впливає на активність фотокаталізу через вищий окисно-відновний потенціал фотоіндукованих

електронно-діркових пар. Таким чином, енергія забороненої зони та дефектні стани є визначальним фактором покращення фотокаталітичної активності.

ВИСНОВКИ. Показано, що нанокомпозити ZnO , леговані оксидом лантану (1–5 %) характерні вюрцитною структурою кристалічної решітки. Збільшення кількості La^{3+} в оксиді цинку призводить до збільшення періоду решітки. За даними скануючої електронної мікроскопії, синтезовані порошки мають конгломератну структуру. Встановлено, що морфологія частинок порошку, першою чергою, залежить від вмісту в матеріалі La^{3+} . Зі збільшенням вмісту оксиду лантану частинки почали набувати пластинчастої форми, а їхні середні розміри зросли до 79 нм. Збільшення кількості La^{3+} в оксиді цинку призводить до збільшення питомої поверхні (з 3,8 до 11,8 м²/г). У наших дослідженнях було показано, що легування ZnO оксидом лантану (1–5 %) призводить як до зниження, так і до підвищення фотокаталітичної активності отриманих нанокомпозитів. Результатами досліджень комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції підтверджено, що зниження фотокаталітичної активності нанопорошків ZnO , легованих оксидом лантану, може бути пов'язано з появою великої кількості дефектів у структурі ZnO .



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0122U002149 «Створення перспективних матеріалів на основі ZnO , легованих РЗЕ для застосування їх у каталізі».

STRUCTURE, OPTICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF UNDOPED, La₂O₃-DOPED ZnO NANOCOMPOSITES.

**O. V. Chudinovych^{1,2}, L. A. Myroniuk¹,
D. V. Myroniuk¹, O. I. Olifan¹,
I. M. Danylenko³**

¹I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine,
3, Omeliana Pritsaka St., 03142, Kyiv, Ukraine,
e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37, Peremohy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine;

³V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine,
41 Nauky Av., Kyiv, 03039, Ukraine,

*E-mail: chudinovych_olia@ukr.net

La-doped ZnO nanocomposites with different content of La₂O₃ (1–5%) were obtained by the Pechini method from their nitrate solutions. The solutions of Zn²⁺ and La³⁺ nitrates were preliminarily obtained by dissolving of zinc and lanthanum oxides with a content of the main component of 99.99% in nitric acid.

The influence of lanthanum doping on the microstructure, morphology, optical properties and photocatalytic activity of the ZnO nanopowders were examined. The properties of the nanopowders were studied by using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy. The samples were subjected to X-ray powder diffraction using a DRON-3 diffractometer (Cu-K α radiation) at room temperature. The scan angle was 0.05–0.1 ° in the range 2 θ = 15–90 °. X-ray phase ana-

lysis confirms the formation of single phase of La₂O₃-doped ZnO powders on diffractograms. Raman light scattering and photoluminescence spectra were recorded using a Horiba Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with a CCD detector at room temperature in the inverse scattering geometry.

According to SEM results, the powders characterized a conglomerate structure. The undoped ZnO has an average particle size of 43 nm, while the average particle size of La³⁺-doped ZnO ranges from 64 to 80 nm. It was established that the morphology of powder particles primarily depends on the content of La³⁺ in the material. An increase in the amount of La³⁺ in zinc oxide leads to an increase in the specific surface area (from 3.8 to 11.8 m²/g). In the photoluminescence spectra of ZnO powders, with increasing La₂O₃ concentration, bands at 400 nm are observed due to the appearance of impurities that cause of interstitial zinc and zinc vacancy defects and their broadening with a shift to the long-wave region.

Photocatalytic properties of ZnO powders doped with lanthanum oxide were investigated using Methyl Orange as a model dye under Osram Ultra-Vitalux lamp (300 W) irradiation. A present result indicates that the obtained powders are potential candidate for the practical application in photocatalysis.

Keywords: ZnO-La₂O₃ nanopowders, zinc oxide, lanthanum oxide, photocatalysis, degradation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gupta J., Hassan P. A., Barick K. C. Structural, photoluminescence, and photocatalytic properties of Mn and Eu co-doped ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 2021.

- 42(2). P. 926–931.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.837>
2. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2014. 40. P. 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>
 3. Zhao Z., Song J.-L., Zheng J.-H., Lian J.-S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. 24. P. 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 4. Kumar S., Sahare P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *Journal of Rare Earths*, 2013. 30. 761–768.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4)
 5. Zhao Z., Song J.L., Zheng J.H., Lian J.S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014. 24. P. 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 6. Zhou Y., Lu S.X., Xu W.G. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of C.I. Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009. 28. P. 226–233.
<https://doi.org/10.1002/EP.10318>
 7. Satpal S.B., Athawale A.A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. *Materials Research Express*, 2018. 5.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD26C>. 085501.
 8. Sin J.C. Lam SM. One-dimensional ZnO nanorods doped with neodymium for enhanced resorcinol degradation under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Communications*, 2018. 205. P. 311–324.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1387855>. 24.
 9. Samanta A., Goswami M. N., Mahapatra P. K. Influence of Nd³⁺ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 2019. 6. P. 065031.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c25>
 10. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S., Naseem S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*, 2020. 109. P. 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 11. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*, 2013. 113. P. 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
 12. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*, 2020. 109. P. 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 13. Hsieh P.-T., Chuang R.-K., Chang C.-Q., Wang C.-M., Chang S.-J. Optical and structural characteristics of yttrium doped ZnO films using sol-gel technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011. 58(1). P. 42–47.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2352-0>
 14. Sanoop P.K., Anas S., Ananthakumar S. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. 9(2). P. 1618–1626.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>
 15. Divya N. K., Pradyumn P. P. Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016. 41. P. 428–435.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.004>
 16. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*, 2014. 40(7). P. 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>

17. Chudinovych, O. V., Myroniuk, D. V., Myroniuk, L. A., Shyrokov, O. V., Danylenko, I. M. Structure, optical properties and photocatalytic activity of undoped, Nd₂O₃-doped ZnO nanocomposites. *Functional Materials*, 2023. 30. P. 1–7.
<https://doi.org/10.15407/fm30.02.1>
18. Boltenev I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2018. 367. P. 458–464.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.016>
19. Jia T., Wang W., Long F. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 484(1–2). P. 410–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>
20. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*, 2013. 113. P. 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
21. Clament Sagaya Selvam N., Judith Vijaya J., John Kennedy L. Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. 407. P. 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.004>
22. Bokoy G.B., Poray-Koshits M.A. X-ray diffraction analysis. 1964. University of Moscow (in Russian).
23. Sidorenko S.I., Barabash R.I. Modern X-ray diffraction analysis of real crystals. 1997. Naukova Dumka, Kiev (in Ukrainian).
24. Liu Y., Wei S., Gao W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. 287. P. 59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.045>
25. Ahmad M., Ahmed E., Zhang Y., Khalid N. R., Xu J., Ullah M., Hong Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, 2013. 13. P. 697–704.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>
26. Damen T. C., Porto S.P. S., Tell B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*, 1996. 142. P. 570.
<http://dx.doi.org/10.1103/physrev.142.570>
27. Schneider L., Halm S., Bacher G., Roy A., Kruis F.E. *Physica Status Solidi C*, 2006. 3. P. 1014–1017.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200564705>
28. Yang J., Wang R., Yang L., Lang J., Wei M., Gao M., Liu X., Cao J., Li X., Yang N. Tunable deep-level emission in ZnO nanoparticles via yttrium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509. P. 3606–3612.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.102>
29. Zamiri R., Lemos A.F., Reblo A., Ahangar H. A., Ferreira J.M.F. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. *Ceramics International*, 2014. 40. P. 523–529.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.034>
30. Munawar T., Mukhtar F., Shahid Nadeem M., Mahmood K., Hasan M., Hussain A., Ali A., Arshad M.I., Iqbal F. Novel direct dual-Z-scheme ZnO-Er₂O₃-Nd₂O₃@reduced graphene oxide heterostructured nanocomposite: Synthesis, characterization and superior antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123249>

REFERENCES

1. Gupta J., Hassan P. A., Barick K. C. Structural, photoluminescence, and photocatalytic properties of Mn and Eu co-doped ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. 2021. 42(2): 926–931.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.837>
2. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. **40**: 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>
 3. Zhao Z., Song J.-L., Zheng J.-H., Lian J.-S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. **24**: 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 4. Kumar S., Sahare P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. *Journal of Rare Earths*. 2013. **30**: 761–768.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4)
 5. Zhao Z., Song J.L., Zheng J.H., Lian J.S. Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014. **24**: 1434–1439.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63209-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X)
 6. Zhou Y., Lu S.X., Xu W.G. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of C.I. Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2009. **28**: 226–233.
<https://doi.org/10.1002/EP.10318>
 7. Satpal S.B., Athawale A.A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. *Materials Research Express*. 2018. **5**.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/AAD26C.085501>
 8. Sin J.C. Lam SM. One-dimensional ZnO nanorods doped with neodymium for enhanced resorcinol degradation under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Communications*. 2018. **205**: 311–324.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1387855>
 9. Samanta A., Goswami M. N., Mahapatra P. K.. Influence of Nd³⁺ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. *Materials Research Express*. 2019. **6**: 065031.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c25>
 10. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S., Naseem S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*. 2020. **109**: 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 11. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*. 2013. **113**: 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
 12. Kayani Z. N., Amir B., Riaz S. Antibacterial, magnetic, optical and dielectric analysis of novel La₂O₃ doped ZnO thin films. *Optical Materials*. 2020. **109**: 110–287.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110287>
 13. Hsieh P.-T., Chuang R.-K., Chang C.-Q., Wang C.-M., Chang S.-J. Optical and structural characteristics of yttrium doped ZnO films using sol-gel technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. **58**(1): 42–47.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2352-0>
 14. Sanoop P.K., Anas S., Ananthakumar S. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. **9**(2): 1618–1626.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.023>
 15. Divya N. K., Pradyumn P. P. Solid state synthesis of erbium doped ZnO with excellent photocatalytic activity and enhanced visible light emission. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. **41**: 428–435.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.10.004>
 16. Zong Y., Li Z., Wang X., Ma J., Men Y. Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. **40**(7): 10375–10382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.123>

17. Chudinovych, O. V., Myroniuk, D. V., Myroniuk, L. A., Shyrokov, O. V., Danylenko, I. M. Structure, optical properties and photocatalytic activity of undoped, Nd₂O₃-doped ZnO nanocomposites. *Functional Materials*. 2023. **30**: 1–7.
<https://doi.org/10.15407/fm30.02.1>
18. Boltenev I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2018. **367**: 458–464.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.016>
19. Jia T., Wang W., Long F. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. **484**(1–2): 410–415.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>
20. Li C., Hun R., Qin L., Ding R., Li X., Wu H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/La₂O₃ composite modified by potassium for phenol degradation. *Materials Letters*. 2013. **113**: 190–194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.050>
21. Clament Sagaya Selvam N., Judith Vijaya J., John Kennedy L. Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. **407**: 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.004>
22. Bokoy G.B., Poray-Koshits M.A. X-ray diffraction analysis. 1964. University of Moscow (in Russian).
23. Sidorenko S.I., Barabash R.I. Modern X-ray diffraction analysis of real crystals. 1997. Naukova Dumka, Kiev (in Ukrainian).
24. Liu Y., Wei S., Gao W. Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity under visible light: Effect of reducing medium. *Journal of Hazardous Materials*. 2015. **287**: 59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.045>
25. Ahmad M., Ahmed E., Zhang Y., Khalid N. R., Xu J., Ullah M., Hong Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*. 2013. **13**: 697–704.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008>
26. Damen T. C., Porto S.P. S., Tell B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*. 1996. **142**: 570.
<http://dx.doi.org/10.1103/physrev.142.570>
27. Schneider L., Halm S., Bacher G., Roy A., Kruis F.E. *Physica Status Solidi C*. 2006. **3**: 1014–1017.
<https://doi.org/10.1002/pssc.200564705>
28. Yang J., Wang R., Yang L., Lang J., Wei M., Gao M., Liu X., Cao J., Li X., Yang N. Tunable deep-level emission in ZnO nanoparticles via yttrium doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. **509**: 3606–3612.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.102>
29. Zamiri R., Lemos A.F., Reblo A., Ahangar H. A., Ferreira J.M.F. Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. *Ceramics International*. 2014. **40**: 523–529.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.034>
30. Munawar T., Mukhtar F., Shahid Nadeem M., Mahmood K., Hasan M., Hussain A., Ali A., Arshad M.I., Iqbal F. Novel direct dual-Z-scheme ZnO-Er₂O₃-Nd₂O₃@reduced graphene oxide heterostructured nanocomposite: Synthesis, characterization and superior antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123249>

Стаття надійшла 05.11.2023.

COMPLEXES OF Nd(III) AND 3d-METALS BASED ON ETHYLENEDIAMINEDISUCCINIC ACID AS POTENTIAL ANTIFUNGAL AGENTS.

Olena K. Trunova^{1*}, Maria Yu. Rusakova², Oleksandra S. Berezhnytska^{1,3},
Oleksandr O. Rohovtsov¹, Tamara O. Makotryk¹

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²I.I. Mechnikov National University of Odessa, 65026 Odessa, Ukraine;

³National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37 Peremohy ave., 03056 Kyiv, Ukraine

*e-mail: trelkon@gmail.com

Neodymium heterometallic complexes $[(\text{NdM}^{\text{II}}\text{EDDS})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Co}$; $n = 3; 2$) were synthesized by the «block» synthesis method using protonated ethylenediamine-disuccinate of the 3-d metal and Nd^{III} nitrate. The complexes were characterized by spectroscopic methods (UV-VIS electronic absorption spectroscopy and FT-IR) and elemental analysis. It is shown that the f-d-complexes belong to the «folded» type complexes, in which the ligand-EDDS realizes the maximum dentateness to Nd^{III} , and the coordination sphere of the 3-d cation is formed by chain carboxyl groups of EDDS and intraspherical water molecules. At the same time, the cations of 3d metals are in a distorted octahedral environment, and the coordination polyhedron of the neodymium ion corresponds to a square antiprism (C_{4v}) with the coordination number $\text{Nd}^{\text{III}} = 8$. In solutions and in the solid state, the complexes have the same type of structure. The sensitivity of various morphological forms of *Candida albicans* in Spider and Saburo media to neodymium complexes Nd^{III} with ethylene diamine disuccinate: NdEDDS (I), NdEDDSZn (II) NdEDDSCo (III) in the range of concentrations of the studied compounds 1; 10 and 100 μM was studied. It is shown that the antifungal properties of the complexes vary in the range $\text{NdEDDSCo} > \text{NdEDDSZn} \geq \text{NdEDDS}$. The inhibition index of *C. albicans* in the composition of the biofilm in the Saburo medium under the action of the complexes was 20–25% of the control value, and in the Spider medium the complexes led to 95% of cell death.

Keywords: ethylenediaminedisuccinates complexes, neodymium, cobalt (II), zinc (II), antifungal properties.

INTRODUCTION. In recent decades, studies of lanthanide (Ln) complexes have shown that they play an important role in several biochemical reactions [1, 2], and are widely used in medical diagnostics as fluorescent labels for biomolecular sensing, for the diagnosis and therapy of cancer, and also as biosensors [3–7]. Cerium group lanthanides (La, Ce, Pr, Nd), primarily used in biology, perform chemical actions similar to other biologically useful metals and do so more efficiently due to their higher Lewis acidity. Ln have a high coordination ability, allowing selective absorption, transport and incorporation into enzymes similar to biogenic metals, especially Ca^{II} and Fe^{III} [8].

Luminescent ions of some lanthanides are used as labels that help to study the distribution of drugs and metabolites *in vivo* [9]. Although lanthanides are not classified as biometals, having great similarity with calcium, they can replace it in biological systems. For example, on the basis of Ln complexes, drugs are created that regulate calcium metabolism in the body, for example, blood anticoagulants [10, 11]. Also, based on Ln, preparations have already been developed that can affect calcium metabolism in the body and inhibit the development of tumor cells. The ionic radii of lanthanides are close to the ionic radius of Ca^{2+} , but due to their higher charge (Ln^{3+}), lanthanide ions are characterized by a high affinity for Ca^{2+} sites in biological molecules, which determines their ability to block the corresponding channels. Thus, although Ln^{3+} ions alone cannot penetrate cell membranes, they can block the outer side of the calcium channel [12, 13]. Complex compounds of polyamino-carboxylic acids with lanthanides and iron can be used in the therapy of oncological diseases, immunodeficiencies and blood diseases. Nit-

rates $[\text{LnL}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) with polydentate Schiff bases ($\text{L} = \text{N,N-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)-1,6-hexadimine}$), as well as hydrazine complexes of 3,3'-thiodipropoates $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{tdp})_2]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Nd}$) by *in vitro* evaluation demonstrated high antimicrobial activity against six bacteria (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Serratia species*) and four fungi (*Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium variance*) [14–16].

The review [17] analyzed a large number of studies devoted to the antimicrobial activity of Ln^{III} complexes. A fairly wide range of free organic ligands were found to be inactive against various types of bacteria (except *E. coli*), while complexes La^{III} , Pr^{III} , Sm^{III} , Tb^{III} and Yb^{III} showed some inhibitory activity against them. It was concluded that the increase in the activity of the complexes compared to free ligands can be due to the effect of metal ions on the cell. Moreover, most Ln complexes are more effective against gram-positive microorganisms, in particular *Staphylococcus aureus*, than against gram-negative ones, primarily *Escherichia coli*. Comparing the effect on gram-positive microorganisms of free ligands and corresponding complexes with lanthanides, it was determined that the activity of the latter is 15–27% higher. Based on the analysis, the authors concluded that Ln complexes represent a possible alternative to antimicrobial agents currently used. The use of nanomaterials based on lanthanides in biomedicine has increased the likelihood of their use *in vivo* [18].

Biocoordination compounds of metals as medical and biological agents form the basis of modern socially and technologically sig-

nificant innovative developments. Combining metal ions with an organic compound enables the production of supramolecular associates, which are inherently close to the endogenous coordination compounds that exist in the living organism and in general in biosystems. They are less toxic than their constituents and usually have a wide range of biological activity. The most promising chelating ligands are aminopolycarboxylic acids containing carboxyl ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-$) and amino ($\text{NH}-$) groups, which makes it possible to obtain metal-containing compounds in which metal ions are bound to polydentate ligands using electron-donating atoms (oxygen and nitrogen) with the formation of heterocyclic rings (metal chelate rings). Among the wide variety of aminopolycarboxylic acids, a special place is occupied by ethylenediamine-N, N-disuccinic acid (EDDS), which contains fragments of aspartic and succinic acids in the molecule, known as adaptogens. In a living organism, it performs not only the function of delivering microelements but also carries a biologically active load. Under the action of enzymes in a living organism, the organic part of the metal complex MEDDS breaks down into essential amino acids (arginine, leucine, isoleucine, valine, histidine, asparagine, alanine), which are components of the metabolic chain [19].

For example, complexes of metals with ethylenediaminedisuccinic acid has antimicrobial activity against fungi and bacteria [20] and antiviral activity against cytomegalovirus [21]. *In vitro* ethylenediaminedisuccinic acid inhibited viral replication in mice (EC_{50} 8.6 mg/ml) and reduced their mortality. The introduction of EDDS may be an important immunopathological factor in terms of modulating the response to cytomegalovirus infections. Ethyle-

nediaminesuccinic acid is one of the effective zincophores because it has a relatively high affinity for removing zinc ions. Zincophores are distinct from ionophores that transport zinc across the membrane, such as pyrithione, which forms a neutral ZnL_2 complex. Zincophores are commonly found in bacteria that need to acquire Zn^{2+} in environments with low zinc concentrations or high competition for zinc [22.] A promising group of antimicrobial compounds are metal pharmaceuticals based on aminocarboxylate complexes of 3-d metals, which are included in biomolecules (amino acids, proteins, oligonucleotides or DNA) and can interact with them [23]. Recently, interest in cobalt coordination complexes has increased due to their antimicrobial and antitumor properties [24].

Thus, taking into account that complexes of metals with ethylenediaminedisuccinic acid have antimicrobial activity against fungi and bacteria [19], the aim of this study was the synthesis of new homo- and heterometallic ethylenediaminedisuccinate complexes of Nd^{III} and 3-d metals (Co^{II} , Zn^{II}) and the study of their antimicrobial activity by in relation to bacterial strains of *Candida albicans* cultures.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.

Neodymium nitrates $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as starting compounds for the synthesis of homo- and heterometallic complexes of Nd^{III} with ethylenediaminesuccinic acid. Ethylenediaminedisuccinic acid was obtained by the condensation reaction of maleic acid with ethylenediamine [25]. All reagents were of analytical grade and were used without further purification. The strain *Candida albicans* ATCC 18804 was obtained from the Museum

of Cultures of Microorganisms, Department of Microbiology, Virology and Biotechnology, Odesa National University named after I.I. Mechnikov (Ukraine). Solutions of salts and H_4EDDS of the required concentration (0.01 mol/dm^{-3}) were obtained by dissolving the appropriate samples of reagents in bidistilled water. Solutions were prepared immediately before synthesis. The concentration of metals in the solutions was determined by complexometric titration with the indicators murexide (for 3-d metal ions) and arsenazo 1 (for Nd^{3+} ions).

Neodymium ethylenediaminedisuccinate homonuclear complex was obtained according to the method [26]. The synthesis of heterometallic complexes (HMC) in the Nd^{III} - $M^{II}EDDS$ ($M^{II}=Zn, Co$) systems was carried out by the «block» method, which consists in sequential complexation first with one and then with the second metal. Homonuclear complexes of 3-d

metals obtained by the interaction of aqueous solutions of EDDS and d-metal salts in an acidic medium were used as a «building block». Heterometallic complexes were obtained without separating the «building block» from the solution [26, 27].

The study of complexes in aqueous solutions was carried out by the methods of UV-VIS electronic absorption spectroscopy (EAS) at an equimolar ratio of components and $C_M = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^{-3}$. Electronic spectra were recorded on a spectrophotometer Specord M-40 in the range of $50,000$ – $10,000 \text{ cm}^{-1}$. The pH value was monitored using a pH meter pH – 150 MA.

In fig. 1, as an example, the UV-VIS spectra of homo- and heterometallic ethylenediaminedisuccinate complexes of Nd^{III} is given, and in Table. 1 position of the main absorption bands of the Nd^{III} ion in the spectra of the complexes.

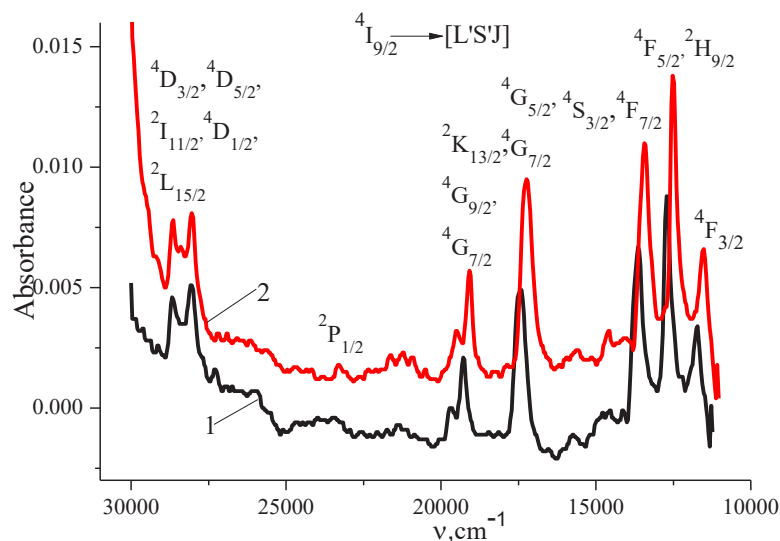


Fig. 1. – UV-VIS spectra of homo- (1) and heterometallic (2) complexes of Nd^{III} and Zn^{II} with H_4EDDS (pH 7; $C_{Nd} = C_{Zn} = C_{EDDS} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$).

The UV-VIS spectra of heterometallic complexes of Nd^{III} with H₄EDDS contain a set of bands corresponding to *f-f* transitions of the Nd³⁺ ion from the ground state ⁴I_{9/2} to multiplets of excited levels [L'S'] (Table 1). The absorption band maxima of HMC are shifted to longer wavelengths compared to the monometallic complex ($\Delta\nu_{\text{max}} \approx 90\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ for NdZnEDDS and $\approx 60\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ for NdCoEDDS). In this case, the absorption intensity increases significantly. This indicates both the formation of heterometallic metal complexes and a different coordination environment of complex-forming ions (in particular, 3-d metal ions) in a

heteronuclear complex compared to mononuclear ones. In this case, the absorption intensity increases significantly. This indicates both the formation of heterometallic metal complexes and a different coordination environment of complex-forming ions (in particular, 3-d metal ions) in a heteronuclear complex compared to mononuclear ones. For both heteronuclear neodymium complexes, the positions of the supersensitive transitions ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} and ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} are in a lower frequency range compared to the corresponding bands in the spectrum of the NdEDDS complex.

Table 1.

Transition energies (cm⁻¹) in UV-VIS spectra of Nd^{III} and M^{II} (M^{II}=Co, Zn) complexes with ethylenediaminedisuccinic acid.

Transition	NdZnEDDS	$\nu_{\text{NdL}} - \nu_{\text{NdZnL}}$	NdEDDS	NdCoEDDS	$\nu_{\text{NdL}} - \nu_{\text{NdCoL}}$
⁴ I _{9/2} → ² P _{1/2}	23254	216	23470	23358	112
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{9/2}	19502	186	19688	19537	151
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{7/2}	19017	247	19264	19113	151
⁴ I _{9/2} → ⁴ G _{5/2}	17196	255	17451	17261	190
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{9/2}	14621	91	14781	14712	69
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{7/2}	13388	242	13630	13440	190
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{5/2}	12475	268	12743	12588	155
⁴ I _{9/2} → ⁴ F _{3/2}	11567	159	11726	11549	177

The ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} transition is a singlet, which indicates the existence of one type of connection. However, the bathochromic shift of the maximum of this band in the spectrum of HMC (Fig. 2) relative to the monometallic complex ($\Delta\nu_{\text{NdZnEDDS}} = 216\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{NdCoZnEDDS}} = 112\text{ cm}^{-1}$) indicates a decrease in the coordination number of Nd^{III} in hetero-complexes.

The general pattern of shifts of the main maxima of the *f-f*-transitions of the Nd³⁺ ion in the synthesized heterometallic complexes compared to monometallic ones is as follows (Fig. 2).

The absorption bands of the Nd^{III} ion at $\approx 17200\text{ cm}^{-1}$ and 191200 cm^{-1} belong to the transitions ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2}, respectively, and from their shape and position one can determine the symmetry of the coordination environment of the central atom. In the absorption spectra of NdM^{II}EDDS, the half-width of the supersensitive transitions band ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} is +172 (+174) cm⁻¹, and the band itself does not undergo splitting, which is typical for compounds with low symmetry [28, 29]. Since ethylenediaminedisuccinic acid is a fairly bulky ligand,

no significant splitting of the spectral lines is observed. It should be noted that the position of the absorption bands of the $f-f$ transitions of the Nd^{3+} ion, as well as the shape of the spectra,

indicate the formation of an eight-coordinated complex of C_{4v} symmetry, and the Nd^{III} coordination polyhedron corresponds to a square antiprism.

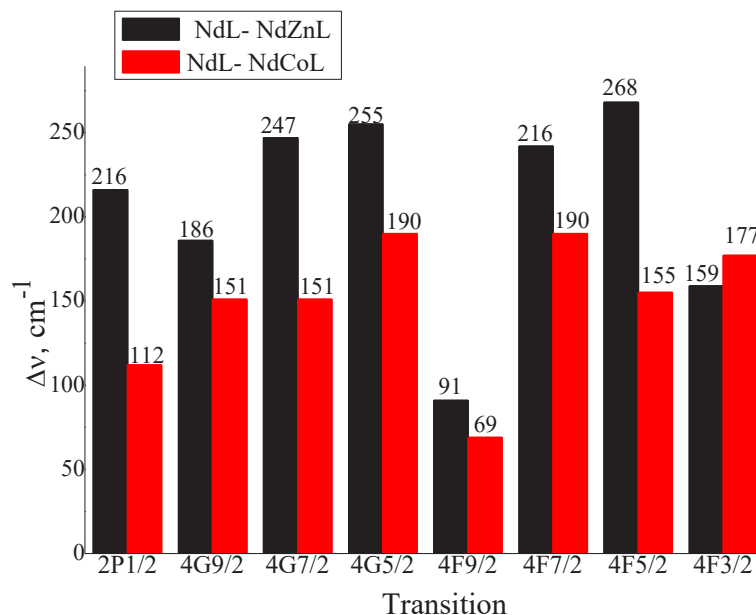


Fig. 2 – Diagram of shifts (cm^{-1}) in the UV-VIS spectra of heterometallic complexes Nd^{III} with ethylenediaminedisuccinic acid compared to NdEDDS .

In both heterometallic complexes, the Nd^{3+} ion coordinates two nitrogen atoms, three oxygen atoms of the EDDS molecule and three water molecules. The 3-d metal ions have a distorted octahedral $M^{\text{II}}\text{O}_6$ environment formed by three oxygen atoms of the bridging β -carboxyl groups of EDDS and three water molecules. That is, the $\text{NdM}^{\text{II}}\text{EDDS}$ complex is a «folded» type complex, in which 3d-metal complexes play the role of exo-coordinated ligands during the formation of heterometallic complexes. It should be noted that the larger bathochromic shift of the $f-f$ transition maxima in the NdZnEDDS complex compared to the NdCoEDDS complex is associated with less distortion of the octahedron due to the

filled $3d^{10}$ zinc shell, which determines its resistance to various deformations.

The synthesized $\text{NdM}^{\text{II}}\text{EDDS}$ heterometallic complexes were isolated from solutions using the isothermal method (salting out with ethanol from aqueous solutions) at pH 7.5, which corresponds to the maximum accumulation of deprotonated complexes according to the distribution diagrams [26, 27]. Identification and purity of HMC was established by elemental analysis and IR spectroscopy. The elemental analyzes for Carbon, Hydrogen and Nitrogen were obtained on microanalyses Perkins – Elmer 2400. FT-IR spectra were recorded on a spectrophotometer Specord M-80 in the region of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ in tablets with KBr.

NdZnEDDS: $\text{NO}_3[\text{NdZn}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, found/calculated (%): Nd – 19,84/19,86; Zn – 8,95/8,96; C – 16,57/16,55; N – 5,81/5,79; H – 4,18/4,14. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1635 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$]; 1410, 1339, 1321 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$]; 2952 [$\nu(\text{C-H})$]; 3264, 3424 [$\nu(\text{H}_2\text{O})$]; 680, 612, 557, 500 [$\nu(\text{MO})$], 460 [$\nu(\text{MN})$].

NdCoEDDS: $\text{NO}_3[\text{NdCo}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, found/calculated (%): Nd – 19,84/19,86; Co – 8,95/8,96; C – 16,57/16,55; N – 5,81/5,79; H – 4,18/4,14. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1636, 1620, 1548 [$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$]; 1410, 1329, 1312 [$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$]; 2943, 2362 [$\nu(\text{C-H})$]; 3242, 3454 [$\nu(\text{H}_2\text{O})$]; 687, 620, 576, 510 [$\nu(\text{MO})$], 456 [$\nu(\text{MN})$].

The analysis of the given data proves that the neodymium complexes have the same type of structure in solutions and in the solid state.

Preliminary preparation and cultivation of *Candida albicans* ATCC 18804 strain to test the antifungal properties of synthesized neodymium ethylene diamine disuccinate complexes was carried out using Sabouraud dextrose agar according to the standard method according to [30]. The concentration range of the studied

compounds was 1, 10 and 100 μM . The starting solutions were prepared using a water-ethanol mixture (2–4% ethanol), after which they were autoclaved at 0.5 atm.

To obtain a suspension of microorganisms, they were washed with a sterile physiological solution and standardized to 0.5 units according to the McFarland standard [31]. To stimulate changes in morphogenesis and the formation of specific cell forms of *C. albicans*, in particular hyphae, in parallel with the liquid version of Sabouraud's medium, Spider medium containing mannitol was used. Sabouraud liquid nutrient medium contained peptone 10 g/l, glucose 40 g/l, yeast extract 5 g/l. The composition of the Spider medium with the addition of mannitol corresponded to the following: meat-peptone broth 20 g, mannitol 20 g, K_2HPO_4 4 g, distilled water 1 l.

0.05 ml of the culture of the microorganism was introduced into the wells of a sterile tablet containing 1.0 ml each of Saburo and Spider liquid nutrient mediums, as well as corresponding solutions of the studied compounds (Fig. 3).

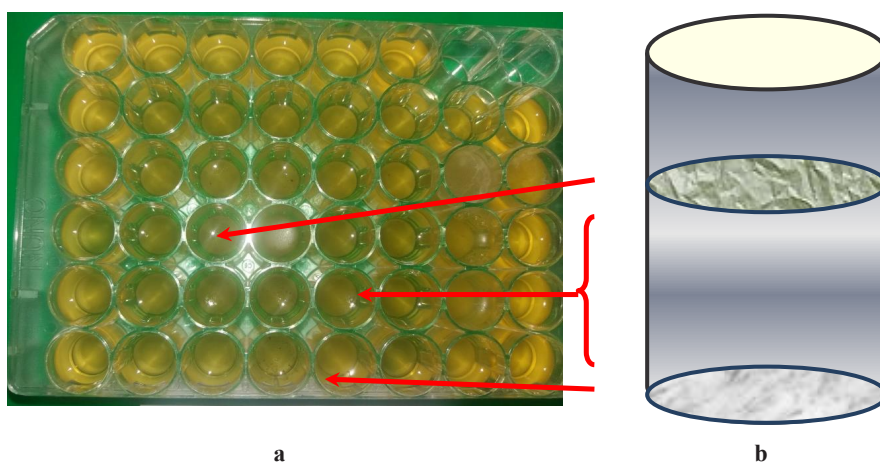


Fig. 3 – General view of the tablet in which *Candida albicans* was cultivated (Sabureau or Spider medium): a – polystyrene tablet; b – schematic arrangement of cells during cultivation.

Microorganisms were cultivated for 24–48 hours at a temperature of 37°C, after which the culture liquid containing the «suspension» culture of *C. albicans* was carefully removed from the wells. Determination of the number of cells in the liquid medium was carried out using a spectrophotometer «μQuant» BioTek at a wavelength of 540 nm, calculating the value of the optical density in CFU/ml (CFU – colony-forming units)) using the appropriate calibration curve. Cultures of the microorganism under study, grown in similar conditions with the addition of H₄EDDS of the appropriate concentration, served as controls. After that, the wells of the tablets were washed with physiological solution and filled with 96% ethyl alcohol, which fixed the biofilm formed by *S. albisaps*. After 10 minutes, the alcohol was removed and the tablet was left to dry in the air. An aqueous solution of crystal violet (0.1%) was used to stain the cells that make up the biofilm, which was poured into the wells of the tablet and left for 10–20 minutes. For the quantitative analysis of the intensity of biofilm formation, a dye was isolated that absorbed the cells, and the optical density of the resulting solution was determined. An aqueous solution containing dodecyl sulfate and sodium hydroxide was used for cell lysis. Cell lysis was performed for 60 min. The results were recorded using a BioTek μQuant spectrophotometer at a wavelength of 592 nm. To obtain reliable results, all experiments were performed in 5 repetitions. The Student's t-test [32] was used in the comparative analysis of research results. A difference of $p \leq 0.05$ was considered significant.

The sensitivity of various morphological forms of *Candida albicans* to neodymium complexes with ethylenediaminedisuccinate:

NdEDDS (I), NdEDDSZn (II) NdEDDSCo (III) was studied. The development of *Candida albicans in vivo* can take place in the form of several morphological forms: in the form of budding yeast, pseudohyphae, and true hyphae [30]. The switch between the yeast-like form and hyphae depends on various factors, but primarily on the composition of the nutrient medium. Despite the fact that recent studies have shown that the «yeast-hyphae» transition does not always occur during the development of systemic candidiasis, such dimorphism is still considered as one of the factors of pathogenicity of *C. albicans* [33]. In addition, the formation of hyphae is necessary for *C. albicans* to avoid phagocytosis, penetration into body tissues, and also to colonize medical devices by forming a biofilm [34]. The search for new compounds, as well as elucidation of the mechanisms of resistance development of *S. albisaps* during biofilm formation, is one of the most urgent areas of research that will significantly increase the success of antibacterial therapy [35].

At the first stage of the work, the antifungal activity of the studied compounds was determined in relation to the planktonic culture of *C. albicans*, which contains cells of the same size and physiological state (Fig. 4, 5). Comparing the inhibitory effect of the «Control» (C=H₄EDDS) and neodymium complexes based on it, it was established that the latter were more effective against *C. albicans* cells at all stages of cultivation in Saburo nutrient medium (Fig. 4).

Neodymium-cobalt heterometallic complex (III) at a concentration of 1 μM was the most active, inhibiting the growth of *C. albicans* cells in suspension culture by four times compared to the control value. Lower concentrations of

this complex had a less pronounced antimycotic effect. Complexes I and II were characterized by an antifungal effect, which was about 50–55% compared to the Control. When the term of cultivation of the microorganism was extended, the degree of inhibitory activity of all studied complexes decreased slightly, accompanied by an increase in the number of *C. albicans* cells in the suspension.

In the Spider nutrient medium, which stimulated the formation of the hyphal form of a yeast-like fungus, the effect of complex compounds was also quite pronounced (Fig. 5). At the same time, for complexes I and II, the level of antifungal activity turned out to be higher, by approximately 9–23%, compared to the corresponding values in the Saburo medium.

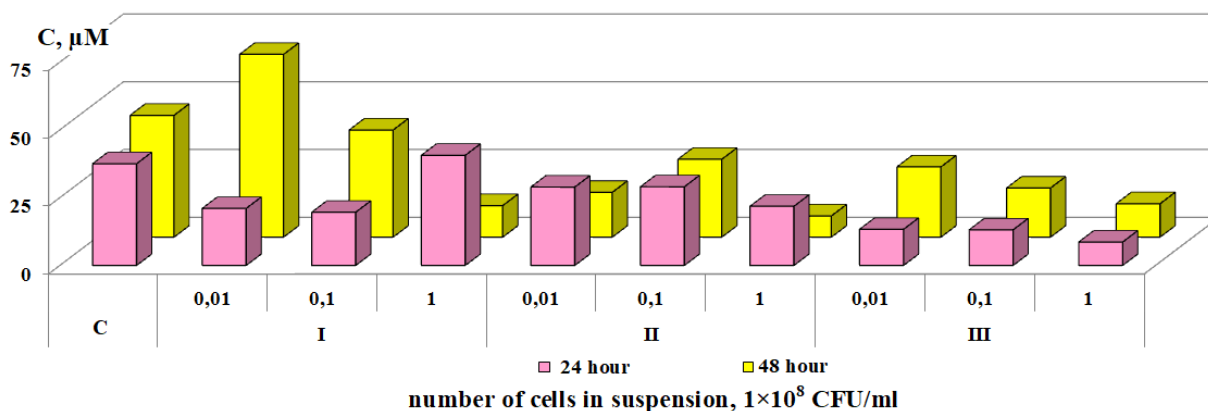


Fig. 4 – Activity of Nd^{III} complexes with H₄EDDS against the planktonic culture of *Candida albicans* cultivated in Saburo nutrient medium.

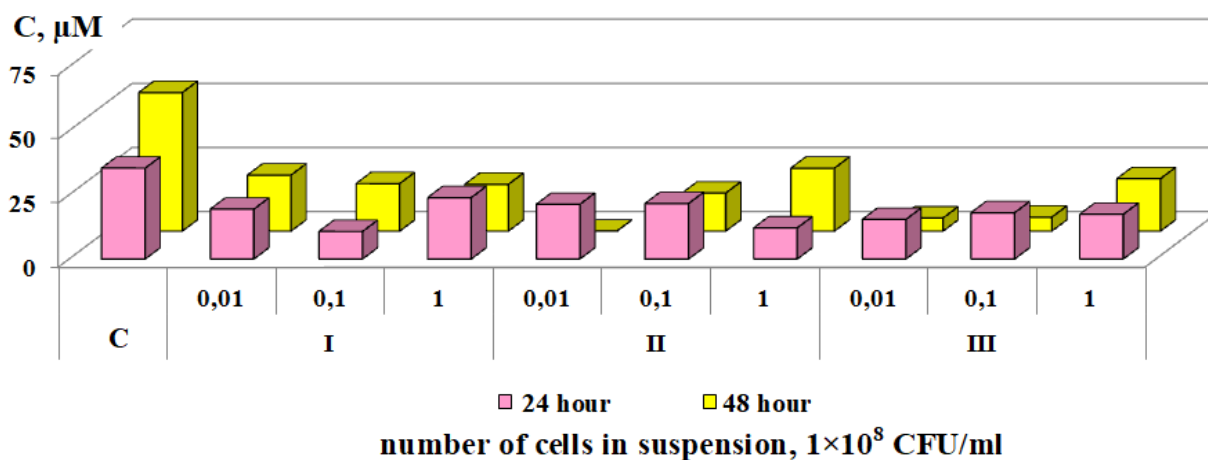


Fig. 5 – Activity of Nd^{III} complexes against the planktonic culture of *Candida albicans* cultivated in the Spider nutrient medium.

With the continuation of cultivation of *C. albicans* in the Spider medium for up to 48 hours, the activity of the studied complexes practically did not change. For complex **III**, on the contrary, it increased: on average, it was about 35–50% of the control value. It was also recorded that complexes **II** and **III** at 48 hours of cultivation of *C. albicans* were more active at the lowest concentration of 0.01 μM .

Therefore, in the course of the research, it was found that the sensitivity of the cells, which are part of the suspension culture, is quite pronounced and turns out to be greater to the minimum concentrations of the compounds. Obviously, this is due to the nature of the interaction of complexonate molecules with *C. albicans* cells. It was also determined that the variant of the environment and, accordingly, the predominant form of development of the microorganism do not have a significant effect on the effectiveness of the studied compounds.

According to numerous studies, *C. albicans* as part of a biofilm is a less sensitive microorganism to the action of antimycotic drugs compared to plankton culture cells. In the work at the second stage, the sensitivity of the cells of the biofilm, which was formed in the Saburo and Spider media, to the action of the studied complexes was determined (Fig. 6, a, b).

As for ethylenediaminedisuccinic acid, i.e. Control, this compound practically did not show fungicidal activity in any version of biofilm cultivation.

In the medium of Sabouro cells, the biofilm consisted mainly of yeast-like cells, the part of hyphal elements did not exceed 15–20% of the total mass of the formation. In the experiment, it was established that the studied complexes practically did not affect the development of this version of the biofilm. In this case, the reduction of microorganisms in the composition

of the association did not exceed 20–25% of the control value. Another feature of the action of the studied complexes was the preservation of the level of antifungal activity, or its increase on the second day of biofilm cultivation.

The biofilm that was formed in Saburo nutrient medium contained mostly cells in the form of hyphae: almost 80% of the total number of structural elements (Fig. 6, b).

In contrast to the variant of the biofilm in the Saburo environment, as well as the Control, the studied synthetic complexes in the Spider environment led to 95% of the cell death in the biofilm composition. At the same time, compounds **II** and **III** turned out to be the most active: at lower concentrations, the inhibitory activity against the *C. albicans* association was higher. It was also determined that in most concentrations the exposure level of the compounds was maintained for 48 hours.

Compound **I** was less effective: the level of its antifungal activity was approximately 50% compared to the control. Only in the case of 0.1 μM and 1 μM during 24 h of cultivation, a more pronounced inhibition of biofilm formation in the Spider medium was noted.

In general, the investigated complexes were characterized by a significantly greater effect on the cells of the biofilm formed in the Spider nutrient medium, that is, on the hyphal form of *C. albicans* development. Therefore, the hyphal elements were more sensitive to the action of the studied compounds than the yeast-like elements of *C. albicans*. When using almost all complexes, both in the early stages of association cultivation and later stages, inhibition of the biofilm formation process was observed. As for yeast-like elements, more pronounced antifungal activity of the studied compounds was observed at later stages of biofilm formation.

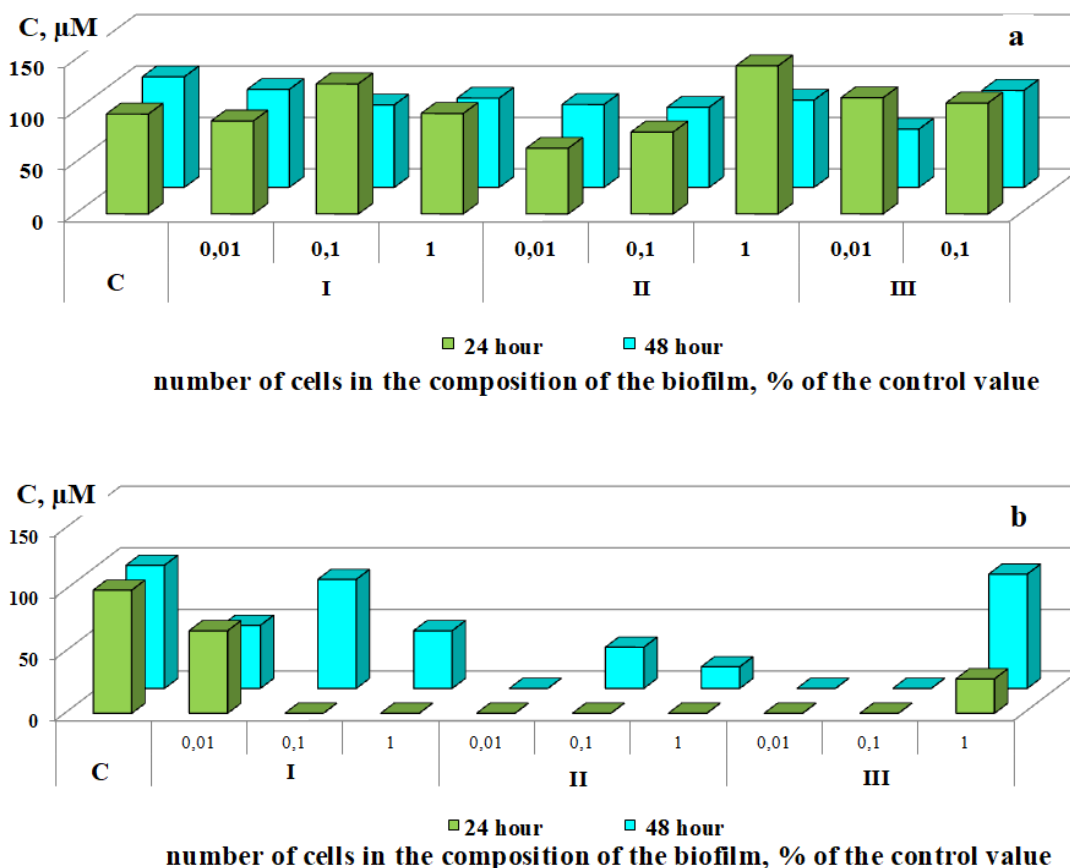


Fig. 6 – Activity of Nd^{III} complexes with H_4EDDS against *Candida albicans* cells, which are part of the biofilm, during cultivation in Saburo (a) and Spider (b) media.

CONCLUSIONS.

1. f-d-Heteronuclear ethylenediaminedisuccinate complexes of Nd^{III} with Co^{II} and Zn^{II} were obtained by the «block synthesis» method. The complexes belong to the «closed» type complexes, in which the ligand-complexion realizes the maximum dentateness to Nd^{III} , and the octahedral coordination sphere of the 3-d cation is formed by the carboxyl groups of EDDS and intraspherical water molecules. The coordination polyhedron of Nd^{III} corresponds to a square antiprism (C_{4v}) with a Ln^{III} coordination number of 8. In solutions and in the solid

state, the complexants have a similar structure.

2. Experiments were conducted to detect the antifungal activity of heterometallic complexes of neodymium and 3-d metals against phytopathogenic strains of myxomycetes *Candida albicans*. It was shown that, regardless of the environment (Spider or Saburo), the complexes show a significantly greater inhibitory effect than ethylenediaminedisuccinic acid, which served as a control. It was established that in Saburo nutrient medium, all investigated complexes are more effective against *C. albicans* cells at all stages of cultivation than in Spider medium.

3. The yeast-like form of the *C. albicans* cell was characterized by sensitivity to complexes, the level of which was 4–6 times higher than the sensitivity to pure complexone. Hyphal elements turned out to be more sensitive to the action of the studied compounds than yeast-like cells of *C. albicans*. Regarding yeast-like elements, the antifungal activity of the studied compounds was observed at the beginning of biofilm formation, in contrast to hyphal forms, which were more sensitive in the composition of associations.

4. The most active was the heterometallic complex NdEDDSCo with a concentration of 1 μ M, which inhibited the growth of *C. albicans* cells in suspension culture by 4 times compared to the control value. Lower concentrations of this complex had a less pronounced antimycotic effect. Other studied complexes (NdEDDS and NdEDDSZn) were characterized by an antifungal effect that was about 50–55% compared to the control (EDDS). The variant of the environment and, accordingly, the predominant form of development of the microorganism do not have a significant effect on the effectiveness of the studied compounds.

5. The complexes were characterized by a significantly greater effect on the cells of the biofilm formed in the Spider nutrient medium, that is, on the hyphal form of microcete development. Therefore, hyphal elements were more sensitive to the action of complexes than yeast-like elements of *C. albicans*. When using almost all complexes, both in the early stages of association cultivation and later stages, inhibition of the biofilm formation process was observed. As for yeast-like elements, more pronounced antifungal activity of the studied compounds was observed at later stages of biofilm formation.



ACKNOWLEDGEMENT. 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.

КОМПЛЕКСИ Nd(III) І 3d-МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІНДИБУРШТИНОВОЇ КИСЛОТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ АНТИФУНГАЛЬНІ ЗАСОБИ

Олена К. Трунова^{1*}, Марія Ю. Русакова²,
Олександра С. Бережницька^{1,3},
Олександр О. Роговцов¹,
Тамара О. Макорик¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна;

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна
*e-mail: trelkon@gmail.com

Методом «блокового синтезу» отримано f-d-гетероядерні етилендіаміндисукцинатні комплекси Nd^{III} з Co^{II} та Zn^{II}. Комплекси належать до комплексів «закритого» типу, в яких ліганд-комплексон реалізує максимальну дентатність до Nd^{III}, а октаедрична координаційна сфера 3d-катиону утворена карбоксильними групами EDDS та внутріш-

ньосферними молекулами води. Координаційний поліедр Nd^{III} відповідає квадратній антипризмі (C_{4v}) із координаційним числом Ln^{III} 8. У розчинах і твердому стані комплексанти мають близьку будову. Проведено дослідження чутливості різних морфологічних форм *Candida albicans* до комплексів неодиму з етилендіаміндисукуцинатом: $\text{NdEDDS}(\text{I})$, $\text{NdEDDSZn}(\text{II})$ $\text{NdEDDS}(\text{Co})(\text{III})$ у середовищах Сабуро та Спайдер. Штам *Candida albicans* ATCC 18804 отримано з музею культур мікроорганізмів кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології ОНУ ім. І. І. Мечникова. Показано, що незалежно від середовища комплекси виявляють значно більший пригнічуючий ефект, ніж етилендіаміндибурштинова кислота, яка слугувала як контроль. Встановлено, що у поживному середовищі Сабуро всі досліджені комплекси є більш дієвими щодо клітин *C. albicans* на всіх стадіях культивування, ніж у середовищі Спайдер. Дріжджоподібна форма клітини *C. albicans* виявляла чутливість до комплексів, рівень якої у 4–6 разів був вищим, ніж чутливість до чистого комплексону. Гіфальні елементи виявилися більш чутливими до дії досліджуваних сполук, ніж дріжджоподібні клітини *C. albicans*. Щодо дріжджоподібних елементів, то антифунгальну активність досліджуваних сполук спостерігали на початку формування біоплівки на відміну від гіфальних форм, які виявилися більш чутливими у складі асоціацій. Найбільш активним виявився гетерометалічний комплекс $\text{NdEDDS}(\text{Co})$ з концентрацією 1 мкМ, який пригнічував у 4 рази ріст клітин *C. albicans* у суспензійній культурі порівняно з контрольним значенням. Менші концентрації цього комплексу мали менш виражену антимікотичну дію. Іншим

досліджуваним комплексам (NdEDDS та NdEDDSZn) притаманний антифунгальний ефект, який становив близько 50–55 % порівняно з контролем (EDDS). Варіант середовища та відповідно переважна форма розвитку мікроорганізму не мають суттєвого впливу на ефективність досліджуваних сполук. Комплекси здійснюють суттєво більший вплив на клітини біоплівки, яка утворювалася у поживному середовищі Спайдер, тобто на гіфальну форму розвитку мікроетів. Отже, гіфальні елементи виявилися більш чутливими до дії комплексів, ніж дріжджоподібні елементи *C. albicans*. При використанні практично всіх комплексів, як на ранніх стадіях культивування асоціацій, так й на більш пізніх, спостерігали гальмування процесу утворення біоплівки. Щодо дріжджоподібних елементів, то більш виражену антифунгальну активність досліджуваних сполук спостерігали на більш пізніх стадіях формування біоплівки.

Ключові слова: етилендіаміндисукуцинатні комплекси, неодим, кобальт(II), цинк (II), антифунгальні властивості.

REFERENCES

1. Maron L., Eisenstein O., Do f Electrons Play a Role in the Lanthanide–Ligand Bonds? A DFT Study of $\text{Ln}(\text{NR}_2)_3$; R = H, SiH₃, *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104** (30): 7140–7143. <https://doi.org/10.1021/jp0010278>.
2. Prajapati, K., Prajapati, P., Brahmabhatt, M., Vora, J. a Review: Lanthanide Complexes and Their Biological Importance. *Res. J. Life Sci. Bioinformatics, Pharm. Chem. Sci.* 2018.4: 803–813. <https://doi.org/10.26479/2018.0405.56>.
3. Ahmad N., Younus H.A., Chughtai A.H., Verpoort F., 5–Metal–organic molecular cages: applications of biochemical implications, *Chem. Soc.* 2015. **44**(1): 9–25.

- <https://doi.org/10.1039/C4CS00222A>.
- Ju Q., Tu D., Liu Y., Li R., Zhu H., Chen J., Chen Z., Huang M., Chen X., Amine-Functionalized lanthanide-doped KGdF₄ nanocrystals as potential optical/magnetic multimodal bioprobes, *J Am Chem Soc*, 2012. **134** (2): 1323–1330.
<https://doi.org/10.1021/ja2102604>
 - Pujol M.C., Guall F., Mateos X., Gavalda J., Solà R., Masons J., Aquiló M., Dñaz F., Brenier B.A., Crystal growth and spectroscopic characterisation of Tm³⁺ doped KYb(WO₄)₂ single crystals, *Phys. Rev. B*. 2002. **66** (14): 144304.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144304>
 - Sigel A., Sigel H. *Metal Ions in Biological Systems: Volume 40: The Lanthanides and Their Interrelations with Biosystems*. CRC Press. 2003. pp. 191–226.
 - Zhang Q., O'Brien S., Grimm, J. Biomedical applications of lanthanide nanomaterials, for imaging, sensing and therapy. *Nanotheranostics*. 2022. **6**(2): 184–194.
<https://doi.org/10.7150/ntno.65530>.
 - Cotruvo Jr, Joseph A. The chemistry of lanthanides in biology: recent discoveries, emerging principles, and technological applications. *ACS central science*. 2019. **5**(9): 1496–1506.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00642>.
 - Cho U., Chen J. K. Lanthanide-based optical probes of biological systems. *Cell chemical biology*. 2020. **27**(8): 921–936.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2020.07.009>.
 - Kostova I., Nikolova I. Stability of neodymium (III) complexes of 4-hydroxycoumarins with anticoagulant activity. *Am J Pharmacol Toxicol*. 2006. **1**: 30–5
<https://doi.org/10.3844/ajptsp.2006.30.35>.
 - Nesmerak K. *Lanthanide/Actinide in Health and Disease*. In: Kretsinger, R.H., Uversky, V.N., Permyakov, E.A. (eds) *Encyclopedia of Metalloproteins*. Springer, New York. NY. 2013.
https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_152.
 - Fricker S.P. The therapeutic application of lanthanides. *Chemical Society Reviews*. 2006. **35**(6): 524–533.
<https://doi.org/10.1039/b509608c>.
 - Carac A. Biological and biomedical applications of the lanthanides compounds: a mini review. *Proceedings of the Romanian Academy Series B*. 2017. **19**(2): 69–74.
<https://pdfs.semanticscholar.org/ad32/2bd248e0bdf7c2576763353dd72f02ed455.pdf>.
 - Ajlouni A.M., Taha Z.A., Momani W.A., Hijazi A.K., Ebqaai M. Synthesis, characterization, biological activities, and luminescent properties of lanthanide complexes with N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)-1,6-hexadiimine. *Inorg.Chim.Acta*. 2012. **388**(1): 120–126.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.029>.
 - Kumar K., Murugesan S., Muneeswaran T., Ramakritinan C. Synthesis, characterization, and biological activities of five new trivalent lanthanide complexes of hydrazine and 3,3'-thiodipropionic acid. *Current Chemistry Letters*. 2023. **12**(4): 721–732.
<https://doi.org/10.5267/j.ccl.2023.5.003>.
 - Taha Z.A., Hijazi A.K., Al-Smadi A.Y., Al-Momani W.M., Wedian F. Lanthanide Complexes with N,N-Bis-(2-hydroxy-5-nitrobenzylidene)-1, 2-phenylenediamine Schiff Base Ligand: Synthesis, Characterization, Photophysical Properties, and Biological Activity. *Russ. J. Gen. Chem*. 2020. **91**: 2292–2303.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221110177>.
 - Cota I., Marturano V., Tylkowski B. Ln complexes as double faced agents: Study of antibacterial and antifungal activity. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019. **396**: 49–71.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.019>.
 - Cho U., Chen J.K. Lanthanide-based optical probes of biological systems. *Cell chemical biology*. 2020. **27** (8): 921–936.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2020.07.009>.
 - Trunova O.K. Biologically active complexes of ethylenediaminedisuccinic acid with 3-d metals. (Synthesis, structure, properties). Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012) [in Ukrainian].
 - Costa N.J., Bombardieri C.R., Kuribayashi J.S., et al. Antimicrobial Activity of Ethylenediaminedisuccinate Metal Complexes. *Short Commun. Chemistry & Biodiversity*. 2008. **5** (10): 2156–2159.

- <https://doi.org/10.1002/cbdv.200890196>.
21. Vogel J.U., Michaelis M., Neyts J., Blaheta R.A., Snoeck R., Andrei G., ... Doerr H.W. Antiviral and immunomodulatory activity of the metal chelator ethylenediaminedisuccinic acid against cytomegalovirus in vitro and in vivo. *Antiviral research*. 2002. **55**(1): 179–188. [https://doi.org/10.1016/S0166-3542\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0166-3542(02)00025-6).
 22. Edenhart S., Denneler M., Spohn M., Doskocil E., Kavšček M., Amon T., Kosec G., Smole J., Bardl B., Biermann M., Roth M., Wohlleben W., Stegmann E. Metabolic engineering of *Amycolatopsis japonicum* for optimized production of [S,S]-EDDS, a biodegradable chelator. *Metabolic Engineering*. 2020. **60**:148–156. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2020.04.003>.
 23. Turecka K., Chylewska A., Rychłowski M., Zakrzewska J., Waleron K. Antibacterial activity of Co (III) complexes with diamine chelate ligands against a broad spectrum of bacteria with a DNA interaction mechanism. *Pharmaceutics*. 2021. **13**(7): 946. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13070946>.
 24. Chylewska A., Biedulsak M., Sumczyński P., Makowski M. Metallopharmaceuticals in therapy—A new horizon for scientific research. *Cur. Med. Chem.* 2018. **25**: 1729–1791. <https://doi.org/10.2174/0929867325666171206102501>.
 25. Pavelciak F., Majer J. Preparation and properties of the meso and rac forms of ethylenediamine N, N'-disuccinic acid. *Chem Zvesty*. 1978. **32**(1): 37–41.
 26. Trunova E., Mishchenko A., Makotryk T. Synthesis, spectral characterization and stability of the new Nd(III) and Co(II) heterometallic complexes with aminopolycarboxylic acids. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022. **88**(2): 116–130. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.116-130>.
 27. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Haidai Ya.M., Korovin O.Yu., Malinka O.V. Synthesis and study of Nd(III) and Zn(II) heterometallic complexes with ethylenediaminedisuccinate acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2014. **80** (3): 3–11.
 28. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.* 1979. **27** (3): 223–273. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82068-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82068-8).
 29. De Carvalho L.R.F., Vicentini G. N,N-dimethyl-diphenylphosphinamid (DDPA) lanthanide salt adducts. Considerations about Nd³⁺ and Eu³⁺ spectra. *J. Coord. Chem.* 1981. **11** (2): 67–72. <https://doi.org/10.1080/00958978108079049>.
 30. Smirnova T.A., Didenko L.V., Azizbekiyan P.P., Romanova Yu.M. Structural and functional characteristics of bacterial biofilms. *Microbiologia*. 2010. **79** (4): 435–446. [in Russian]. <https://doi.org/10.1134/S0026261710040016>.
 31. National Committee for Clinical Laboratory Standards. 2003. Approved standard: M7-A6. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically, 6th ed. National Committee for Clinical Laboratory Standards, Wayne, Pa.
 32. Rice J. A. *Mathematical statistics and data analysis*. (Cengage Learning 2006).
 33. Franzo L.V., Mayer H.G., Wilson D.J. *Candida albicans* pathogenicity mechanisms. *Virulence*. 2013. **4**(2): 119–128. <https://doi.org/10.4161/viru.22913>.
 34. Jacobsen I. D., Wilson D., Wchtler B. *Candida albicans* dimorphism as a therapeutic target. *Expert. Rev. Antiinfect. Ther.* 2012. **10**: 85–93. <https://doi.org/10.1586/eri.11.152>.
 35. White T. C., Marr K. A., Bowden R. A. Clinical, cellular, and molecular factors that contribute to antifungal drug resistance. *Clin. Microbiol. Rev.* 2008. **11**: 382–402. <https://doi.org/10.1128/cmr.11.2.382>.

Стаття надійшла 12.11.2023.

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ Ni, Fe-ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ ТА ЇХНІХ МАГНІТНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ І КОНЦЕНТРУВАННЯ ІОНІВ Cs(I) та Sr(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Т. С. Губецька, В. Я. Демченко, Н. Г. Кобилінська*

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України,
просп. Акад. Вернадського, 42, Київ 03142, Україна,
e-mail: kobilinska@univ.kiev.ua

Проведено синтез та порівняльну оцінку адсорбційної здатності відносно іонів Sr(II) та Cs(I) карбонатної форми Ni(II)/Fe(III) – шаруватих подвійних гідроксидів (NiFe-LDH) та їхніх бінарних наноконкомпозитів. Досліджено вплив фізико-хімічних параметрів синтезованих сорбентів на ефективність магнітної твердофазної екстракції зазначених радіонуклідів із водних розчинів. Оцінено їхню ефективність при вилученні іонів Sr(II) та Cs(I) зі зміною рН водного середовища, а також отримано ізотерми сорбції на одержаних сорбентах при рН₀ 4,5–5,0 та проведено їхній аналіз та оброблення для встановлення механізму сорбційного вилучення за всіх ступенів заповнення сорбційного шару аналітами. Проаналізовано придатність математичних моделей для оцінки кінетичних закономірностей сорбції радіонуклідів на NiFe-LDH та їхніх магнітних наноконкомпозитах. Показано адекватність дифузійних моделей Бойда та Морріса – Вебера на початковій ділянці (до $F = 0,4-0,6$) кінетичних кривих. Зростання ефективних коефіцієнтів дифузії і констант швидкості адсорбції кінетичних моделей спостерігається в ряду: $Fe_3O_4 < NiFe-LDH < Fe_3O_4 @ NiFe-LDH$, а найточніше відображає закономірності сорбції цих радіонуклідів кінетична модель псевдодругого порядку. Завдяки високій сорбційній ефективності та технологічності одержані сорбенти є перспективними для очищення вод від радіоактивних забруднювачів.

Ключові слова: сорбенти, радіонукліди, магнітна твердофазна екстракція, гідроталькіт, магнетит.

ВСТУП. Активність рідких радіоактивних відходів і об'єктів навколишнього середовища значною мірою визначається вмістом радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr , які привносять найбільший проблемний внесок у підвищену радіоактивність продуктів ядерного поділу [1]. Адже ^{137}Cs є джерелом

жорсткого β - і γ -випромінювання і його період напіврозпаду становить 30,17 років. Своєю чергою, ^{90}Sr є вираженим β -випромінювачем і його період напіврозпаду дорівнює 28,8 років. Важливим моментом тут є і те, що потрапляючи в організм людини з їжею чи водою, ці радіонукліди створюють

реальну загрозу здоров'ю людини та інших живих істот, оскільки є фізіологічними аналогами життєво необхідних макроелементів K^+ і Ca^{2+} , а це визначає їхнє накопичення в м'язовій системі (^{137}Cs) та в кістковій тканині (^{90}Sr).

Упродовж багатьох років після аварії на Чорнобильській АЕС водні системи навколо неї інтенсивно вивчали для контролю перенесення та біонакопичення найважливіших довгострокових забруднювачів ^{90}Sr та ^{137}Cs [2]. На сьогодні нагальна потреба в таких ретельних дослідженнях відпала, однак існує потреба в постійному, але більш обмеженому моніторингу водних ресурсів у деяких конкретних ключових локаціях: водна система Прип'ять – Дніпро, включаючи підземні води, а також окремі річки та озера в найбільш постраждалих районах і Західній Європі [3].

Прийнято вважати, що з підземних вод іони $Sr(II)$ майже стовідсотково вилучаються за рахунок сорбції природними глинистими матеріалами (монтморилоніт, каолінит), природними цеолітами та ґрунтами [1]. Природні алюмосилікати, маючи значну кількість високоактивних сорбційних центрів, є ефективними катіонообмінниками, завдяки чому і контролюють протікання міграційних процесів елементів у довкіллі [4]. Однак чисті природні мінерали не мають високої спорідненості з іонами $Sr(II)$ [4]. Виходячи з необхідності створення бар'єрів на шляху радіонуклідів, важливим є створення матеріалів, які б поєднували високу ефективність синтетичних неорганічних сорбентів і бар'єрні властивості дешевих глинистих матеріалів, що міцно фіксують радіонукліди й виключають можливість їхньої десорбції.

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) або синтетичні глини – це шаруваті матеріали із загальною формулою [6]:

$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$,
де M^{2+} і M^{3+} – катіони металів, що розташовуються в октаедричних позиціях гідроксидних шарів, A^{n-} – міжшарові аніони. Структура гідроталькітоподібних сполук є похідною структури бруситу $(Mg(OH)_2)$. Ізоморфне заміщення частини іонів $Mg(II)$ у структурі бруситу на $M(III)$ призводить до формування надлишкового заряду, що компенсується аніонами. Найбільш вивченим є природний та синтетичний мінерал гідроталькіт – $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Відомо безліч інших природних мінералів та синтетичних сполук, які мають структуру гідроталькіту та характеризуються різною стехіометрією, містять кілька аніонів або понад два катіони [7].

Детальний аналіз літературних джерел дозволяє констатувати, що значну кількість робіт присвячено вилученню іонів $Cs(I)$ та $U(VI)$ [8], тоді як асортимент сорбентів для вилучення іонів $Sr(II)$ є значно вужчим [5]. У літературі останнього десятиріччя увагу вчених прикуто до шаруватих подвійних гідроксидів [9] як сорбентів для вилучення іонів $Sr(II)$, здебільшого завдяки роботам японських дослідників Комеда та співавторів [10, 11, 12, 13, 14], які синтезовано на основі гідроксидів $Zn(II)$ та $Al(III)$ ($Zn,Al-LDH$), $Li(I)$ та $Al(III)$ ($Li,Al-LDH$). Показано [10], що $Zn,Al-LDH$, інтеркальований триетилентетрамінгексаоцтовою кислотою, може ефективно поглинати іони рідкоземельних металів із суміші іонів $Nd(III)$ (0,078 ммоль/г) та $Sr(II)$ (0,007 ммоль/г), що може бути використано для їхнього ефективного розділення.

Водночас інтеркаляція хелатоутворюючих груп етилендіамінтетраацетату (ЕДТА) до міжшарового простору тієї ж матриці проявляє меншу спорідненість до іонів Nd(III) і може бути використана для сорбційного вилучення іонів Sr(II) на рівні з іншими перехідними металами [15], що дозволяє однозначно стверджувати про комплексоутворюючий механізм їхньої взаємодії з ЕДТА-групами у міжшаровому просторі *Li,Al-LDH* [11, 12]. Водночас виявлено, що сорбційна здатність зразка *Li,Al-LDH/ЕДТА* поступається *Li,Al-LDH*, інтеркальованим у триетилентетрамінгексаоцтову кислоту при вилученні іонів Sr(II) у водному розчині [13]. Іони Li(I) розташовані в октаедрично вільних просторах у шарах $\text{Al}(\text{OH})_3$ у *Li,Al-LDH*, таким чином сприяючи появі позитивно заряджених місць у бруситоподібних шарах [16, 17]. Загалом ключова вимога до поглинання катіонних іонів металів із водних розчинів полягає в тому, що шаруваті подвійні гідроксиди модифіковані хелатоутворюючими групами, які отримані при співсадженні іонів металів, не повинні містити комплексоутворюючі іони металів до хелату, який інтеркальований у проміжний шар [13]. Для вибіркового вилучення іонів Sr(II) запропоновано використовувати *Li,Al-LDH* з інтеркальованою 1-гідроксіетан-1,1-дифосфоною кислотою як хелатуючим лігандом. Таким чином, навіть у випадку модифікування хелатоутворюючими лігандами складного складу шаруваті подвійні гідроксиди характеризуються невисокими сорбційно-селективними властивостями відносно іонів Sr(II).

Значно більшого поширення для очищення вод від Sr(II) здобули композитні сорбенти на основі шаруватих подвійних

матеріалів, наприклад, Mg,Al-шаруваті подвійні гідроксиди та карбонові наноточки (*Mg,Al-LDH/C-dot*) [18] або графен оксид (*Mg,Al-LDH/GO*) [19]. У роботі Койлрадж та співавторів [18] показано, що адсорбційна ефективність синтезованого *Mg,Al-LDH/C-dot* збільшується з 0,007 ммоль/г до 0,031 ммоль/г зі збільшенням з 5% до 20% вмісту вуглецевого компоненту у складі композиту відповідно. Тоді як вихідні карбонові наноточки мають значно вищу сорбційну ємність (0,157 ммоль/г), що може бути пояснено координаційним зв'язуванням цільового радіонукліду функціональними групами (такими як $-\text{COOH}$ та $-\text{NH}_2$), що входить до складу карбонових наноточок. Адсорбційна здатність вуглецевих наноккомпозитів щодо Sr(II) значно зростає при включенні до його складу графен оксиду [19]. Слід відмітити, що поліпшення адсорбційних характеристик *Mg,Al-LDH/GO* з інкапсульованим альгінатом, для якого величини граничної сорбції відносно Sr(II), є значно вищими (2,28 ммоль/г або 200,64 мг/г) порівняно з вихідним *Mg,Al-LDH/GO* (1,68 ммоль/г або 147,84 мг/г).

Композити з магнітними властивостями на основі шаруватих подвійних гідроксидів дозволяють зменшити експлуатаційні витрати на відділення відпрацьованого сорбенту від водної фази та підвищити технологічність процесів сорбції за рахунок магнітної твердофазної екстракції під час роботи з радіоактивно забрудненими водними середовищами. Тому отримання таких магнітних наноккомпозитів та їхнє застосування для очищення водного середовища від радіонуклідів, особливо іонів щодо Sr(II), є актуальним й своєчасним завданням.

Метою цієї роботи було одержання мультикомпонентних матеріалів на основі карбонатних форм шаруватих подвійних гідроксидів, а також їхніх магнітних нанокompatитів із магнетитом для очищення водних середовищ від радіонуклідів на прикладі іонів Cs(I) та Sr(II). Вивчення особливостей фазоутворення та структури вихідних Ni,Fe-шаруватих подвійних гідроксидів та магнетиту, а також магнітних нанокompatитів на їхній основі у процесі їхнього синтезу, враховуючи перспективу використання їх як сорбентів для вилучення радіонуклідів із водних розчинів природного та техногенного походження.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

2.1. Одержання сорбційних матеріалів

2.1.1. Методика синтезу шаруватих подвійних гідроксидів. Одержання карбонатних форм Ni,Fe-шаруватих подвійних гідроксидів (NiFe-LDH) проводили методом співосадження [6]. Розчин солей металів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 100 г/л змішували у співвідношенні 3 : 1 та нагрівали до 50 °C при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 15 хв у тригорловому реакторі (500 мл) зі зворотним холодильником. Потім у реактор із реакційною сумішшю під час постійного перемішування та поступового збільшення температури до 80 °C по краплях додавали (2мл/хв) розчин суміші 2 М NaOH (2 моль) та 1 М Na_2CO_3 (1 моль) до встановлення рН на рівні $\sim 9.3 \pm 0.3$. Одержану суспензію продовжували перемішувати при нагріванні протягом 18 годин. Далі реактор з утвореним осадом ШПГ у матричному розчині герметично закривали і витримували упродовж 96 год у сушильній шафі за

$\sim 80^\circ\text{C}$. Отриманий продукт відмивали до рН ~ 7 промивних вод та сушили до сталої постійної ваги за температури 120 °C.

2.1.2. Методика синтезу магнетиту. Гідротермальний синтез магнетиту (Fe_3O_4) проводили за модифікованою методикою [20]. До 2,7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ почергово при перемішуванні додавали 60 мл етиленгліколю, 3,6 г NaOAc та 2,0 г поліетиленгліколю з молекулярною масою 11500. Прозору реакційну суміш герметично закривали в тефлонову вставку автоклава з нержавіючої сталі (200 мл). Потім автоклав витримували протягом 12 год за 180 °C. Одержаний розчин декантували магнітною сепарацією за допомогою NdFeB магніту. Відділений осад промивали 70% етанолом та зберігали у водно-етанольному розчині для подальшого синтезу нанокompatитів. Для фізико-хімічних досліджень частину одержаного магнетиту висушували за 70 °C упродовж 3–4 годин.

2.1.3. Методика синтезу магнітного нанокompatиту. Магнітний нанокompatит ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$) отримували з використанням раніше синтезованого магнетиту. До диспергованого за допомогою ультразвуку магнетиту додавали розчин $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ з мольним співвідношенням Ni(II)/Fe(III), що дорівнює 3, а також сечовину (0,04 моль) у твердій формі. Надалі отриману суспензію знову диспергували. Вміст Fe_3O_4 у реакційній суміші складав 30 мас.%. Реакційну суміш переносили в тефлонову вставку автоклава з нержавіючої сталі. Герметично закритий автоклав витримували за 180 °C упродовж 24 годин. Отримані зразки відокремлювали ніодимовим магнітом та промивали безводним етанолом і дистильованою

водою до нейтрального pH промивних вод. Отримані магнітні наноккомпозити сушили за 30 °C протягом 12 годин.

2.2. Методи дослідження одержаних сорбентів

Дослідженні структури та фази синтезованих зразків проводили за допомогою методу рентгенофазового аналізу із застосуванням дифрактометра PANalytical X'PertPro (CuK_{α} випромінювання, $\lambda_{Cu} = 1,54184 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів $2\theta = 5\text{--}80$ у режимі покрокового сканування по $2\theta 0,02^\circ$. Разом із тим було використано каталог ICSD (International Centre for Diffraction Data Sample, USA) для ідентифікації фаз отриманих зразків. Для дослідження хімічної структури отриманих зразків використали ІЧ-Фур'є-спектрометр Nicolett 470 Nexus (Thermo Scientific GmbH) із таблетуванням зразків із KBr у діапазоні хвильових чисел $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ із роздільною здатністю $4,0 \text{ см}^{-1}$. Сканувальний електронний мікроскоп JSM-6100 JEOL із детектором характеристичного рентгенівського випромінювання з дисперсією енергії фотонів (енергодисперсійним аналізатором – Microanalysis INCA Energy 200) за робочої напруги 20 кВ застосовували для дослідження морфології одержаних зразків.

Магнітні властивості магнетовмісних зразків визначали за даними отриманих із вібраційного магнітометра (EV9 VSM, MicroSense) за кімнатної температури та сили поля від -20 кА/м до 20 кА/м . Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми AlfaAesar (Thermo Fisher Scientific) використали як стандартний матеріал.

Морфологію зразків аналізували за допомогою просвічувального електронного мікроскопа JEM-1400 Plus (JEOL, Японія) за прискорювальної напруги 200 кВ.

Хімічний склад отриманих зразків встановлювали за допомогою атомно-абсорбційного аналізу (C-115-M1). $0,1000 \text{ г}$ зразка розчиняли в 20 мл HNO_3 (1 : 1) із наступним розведенням аліквоти (10 мл) у 50 мл бідистильованої води.

2.3. Дослідження сорбційних властивостей одержаних матеріалів

Сорбційні властивості одержаних матеріалів різного фазового складу відносно іонів Cs(I) та Sr (II) досліджували в статичних умовах. Розчини HNO_3 і NaOH використовували для створення pH суспензій. Контроль pH розчинів до (pH_0) та після (pH_e) сорбції проводили іономіром рХ–150 МИ із комбінованим скляним електродом.

Для визначення основних сорбційних параметрів та вставлення механізму вилучення токсикантів експериментально отримували ізотерми сорбції.

2.3.1. Ізотерми сорбції. При дослідженні сорбційних властивостей матеріалів щодо обраних радіонуклідів за ізотермічних умов у центрифужні пробірки ємністю 50 мл поміщали серію наважок сорбенту ($0,1000 \text{ г}$) та додавали по 30 мл модельного водного розчину цільового аналіту з діапазоном концентрацій $0,05\text{--}1,00 \text{ ммоль/л}$ та оптимальним значенням pH. Отриману суспензію перемішували впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги. Після сорбції водну фазу відокремлювали за допомогою NdFeB магніту та проводили аналіз супернатанту на вміст цільового аналіту.

2.3.2. Визначення концентрації іонів Sr(II), Ni(II), та Fe(II,III) в розчині. Атомно-абсорбційне визначення концентрації іонів металів у водних розчинах проводили на спектрофотометрі «C-115-M1» за відповідних довжин хвиль: $460,7 \text{ нм}$ (Sr),

232,0 нм (Ni) та 248,3 нм (Fe). Для полум'я використовували суміші газів повітря/ацетилен або ацетилен/оксид азоту (I) залежно від досліджуваного іона металу.

Для розрахунку ступеня вилучення (R , %) та величини сорбції (q_e , ммоль/г або мг/г) іонів металів застосовували наступні формули:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m},$$

де C_0 та C_e – початкова та рівноважна концентрація іонів радіонуклідів у розчині, відповідно, ммоль/л (або мг/л); V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – наважка сорбенту, г.

2.3. Кінетичні дослідження. Дослідження кінетики сорбції іонів металів проводили, виходячи з отриманих значень величин сорбції досліджуваних адсорбентів до іонів радіонукліду, щоб в умовах експерименту в процесі сорбції забезпечити повне насичення сорбентів цільовим аналітом. Досліди проводили в статичних умовах шляхом контакту серії зразків сорбентів масою 0,1000 г з аліквотою вихідного розчину об'ємом 30 мл. Рідку фазу відбирали через різні проміжки часу та аналізували вміст іонів Sr(II) та Ni(II) – атомно-абсорбційним методом аналізу. Кінетичні експерименти продовжували до встановлення адсорбційної рівноваги в системі, тобто до повного насичення сорбенту аналітом.

3.1. Характеризація одержаних матеріалів

Кристалічну структуру одержаного Fe_3O_4 підтверджували даними порошкової рентгенівської дифракції у діапазоні кутів 2θ від 5 до 80° (рис. 1а).

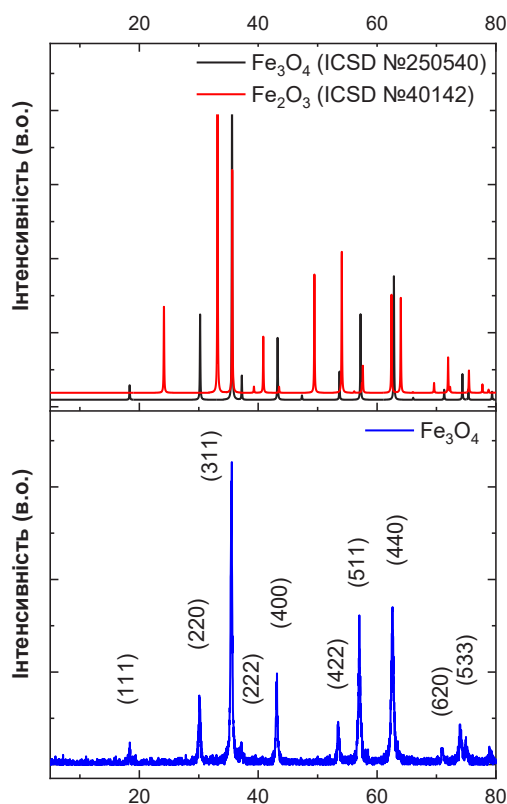


Рис. 1. Дифрактограми одержаного магнетиту та відповідних стандартних зразків: Fe_3O_4 (ICSD № 250540) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD № 40142)

Fig. 1. Powder XRD patterns of the obtained magnetite and corresponding standard samples: Fe_3O_4 (ICSD № 250540) та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD № 40142).

Як видно з рис. 1а, за положенням основних рефлексів у дифрактограмах при кутах відбиття $2\theta = 21,5; 35,0; 41,5; 50,5; 63,4; 67,5$ утворена фаза відповідає фазовому складу магнетиту ICSD № 250540 (просторова група Fd-3m O2, кубічна сингонія, параметри ґратки $a = 0,8397$ нм). Рефлекси характерні для домішкової магнітної фази маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ICSD №40142), при аналізі дифрактограм одержаного Fe_3O_4 не виявлено. На основі даних рентгенофазового

аналізу розраховано значення середнього розміру кристалітів, яке дорівнює ~ 16 нм; значення розраховано за рівнянням Шеррера [21].

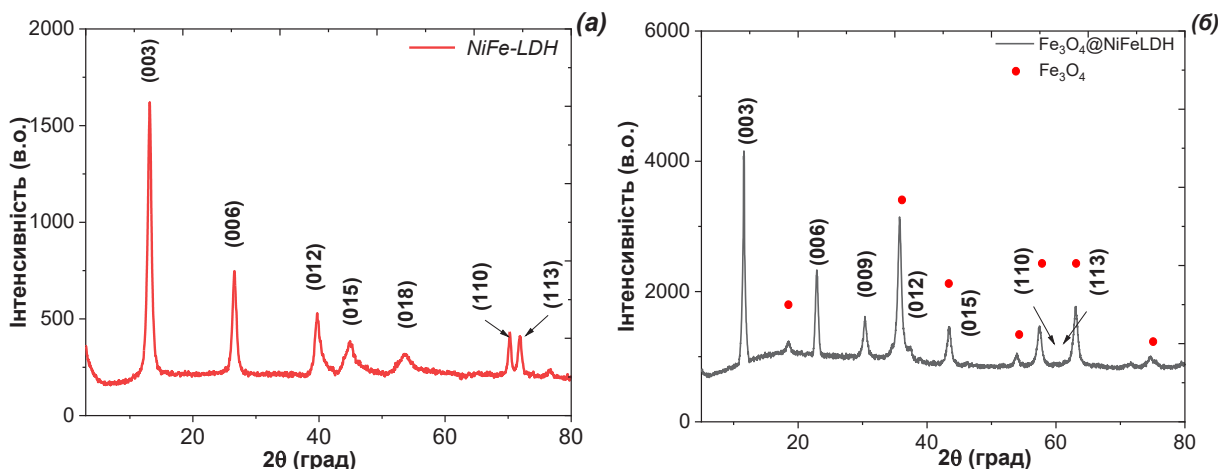


Рис. 2. Порошкові дифрактограми NiFe-LDH (а) та магнітного нанокompозиту (б)
Fig. 2. Powder XRD patterns of the NiFe-LDH (a) and corresponding magnetic nanocomposite (b).

Аналіз дифрактограм одержаних зразків NiFe-LDH та Fe_3O_4 @NiFe-LDH (рис. 2) показав наявність характерних для шаруватих сполук набір рефлексів у порядку зростання кута дифракції (2θ), які відповідають базальним відображенням ліній (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) та (116). Загальний вигляд рентгенівської дифракційної картини вказує на формування добре кристалізованих гідроталькітоподібних шаруватих подвійних гідроксидних матеріалів, а положення рефлексів відповідає гексагональній (де $a = b \neq c$) структурі $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}(\text{CO}_3)_{0.125}(\text{OH})_2 \cdot 0.38\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 40-0215).

Для досліджених зразків було встановлено параметри їхніх кристалічних ґраток за положенням дифракційних ліній (003) і (110), визначено міжшарові відстані для базальних відбиттів d_{003} та d_{110} відповідно

(табл. 1). Параметр решітки a , який відповідає мінімальній відстані катіон – катіон у бруситовому шарі, корелює з положенням піку площини (110) ($a = 2 \cdot d_{110}$). Заміна дво-валентного катіона Ni(II) на менший три-валентний катіон Fe(III) в решітці призводить до зменшення об'єму комірки, а, отже, параметр a комірки зменшується зі збільшенням вмісту іонів Fe(III) . Розрахований параметр c елементарної комірки ($c = 3 \cdot d_{003}$) в ~ 7 разів перевищує відповідний параметр a . Водночас розмір кристалітів, розрахований згідно з рівнянням Шеррера [21] із використанням піку (003), становить 100–150 нм, а з використанням піку (110) – 150–250 нм. Це вказує на те, що кристаліти тонкі в напрямку осі c і товщі в площині a - b відповідно до загальноприйнятої морфології частинок із шаруватою структурою [6, 8].

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки синтезованих зразків за даними порошкової рентгенівської дифракції

Table 1.

Crystallattice parameters of synthesized samples according to XRD data.

Зразок	Магнетит	Гідроталькіт			
	$d_{(311)}$, Å	$d_{(003)}$, Å	c , Å	$d_{(110)}$, Å	$a=b$, Å
Fe_3O_4	16	–	–	–	–
$NiFe-LDH$	–	7,755	23,26	1,550	3,100
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	17	7,852	23,57	1,549	3,098

При аналізі дифрактограм зразків магнітного нанокompозиту на основі $NiFe-LDH$ виявлено рефлекси, що відповідають фазі магнетиту (рис. 2 б). Згідно даних рентгенівської дифракції, в магнітних нанокompозитах усі інтенсивні дифракційні піки в діапазоні $40-60^\circ$ характерні для кристалічної фази магнетиту. Слід зазначити, що дифракційні лінії досліджених зразків після гідротермального оброблення стали вужчими і збільшилася їхня інтенсивність, що свідчить про збільшення ступеня кристалічності зразків, але при цьому зберігається їхня напівширина, тобто розмір кристалів залишається незмінним до упорядкування структури міжшарових проміжків.

З отриманих дифрактограм визначено міжшарові відстані (табл. 1) відповідно до першого базального відбиття (d_{003}) для $NiFe-LDH$ та магнітного нанокompозиту, що становить 7,755 Å і 7,852 Å відповідно. Водночас суттєвих змін напівширини у найбільш інтенсивних дифракційних піків, наприклад, (311) для магнетиту (рис. 2 б)

після гідротермального оброблення не виявлено, що свідчить про незмінність розміру кристаліту фази Fe_3O_4 при синтезі нанокompозитів.

Результати термогравіметричних досліджень вихідних зразків $NiFe-LDH$ у широкому інтервалі температур показали, що основна втрата маси зразків відбувається в інтервалі температур $180-350^\circ C$, що можна співставити з видаленням гідроксильних груп та фізично зв'язаних молекул води [22]. Подальша, відносно невелика втрата маси при збільшенні температури до $550^\circ C$ зумовлена, вочевидь, повним розкладанням зразків із виділенням суміші газів (переважно CO_2 , хоча наявність NO_2 також ймовірна). Водночас, за даними рентенофазових досліджень, при обробленні зразків до $180^\circ C$ шарувата структура не зазнає будь-яких значних змін, про що свідчать практично незмінні вид та значення дифракційних кутів на дифрактограмах вихідного і кальцинованого зразків. Втрата маси при цьому склала 14,3 %, що відповідає 1,2 молекул кристалізаційної H_2O .

Подальше підвищення температури призводить до поступового руйнування шаруватої структури, про що свідчить поступове зменшення інтенсивності набору рефлексів, характерних для шаруватої структури, та поява рефлексів, які можуть бути віднесені до NiFe_2O_4 структури шпінелі (ICSD №73676). Деяке їхнє зміщення у бік зменшення міжплощинних відстаней може бути пов'язано зі спотворенням кристалічної структури фериту нікелю при різниці у співвідношенні Ni(II)/Fe(III) у складі шаруватих гідроксидів, що дозволяє припустити утворення феритних шпінелів змішаного складу, що підтверджується даними рентгенівської дифракції (рис. 1). В інтервалі температур $500\text{--}800^\circ\text{C}$ процес термодеструкції протікає відносно швидко і незалежно від температури завершення протягом не більше 1 години,

при цьому за перші 30 хв термооброблення ступінь розкладання зразків досягає понад 90%.

При додаванні до кальцинованих зразків 0,1 або 1,0 М розчинів NaHCO_3 спостерігається відновлення шаруватої структури згідно даних рентгенівської дифракції. Показано, що в перші 30 хв, незалежно від виду відновлювального середовища, структура зразків не зазнає будь-яких значних змін. Рефлекси, характерні для шаруватої структури, з'являються за тривалості відновлення 2 години, а остаточне формування шаруватої структури досягається за довшої тривалості процесу (6 годин).

Слід відмітити, що вплив термічного оброблення на Fe_3O_4 та NiFe-LDH , а також їхнього наноконкомпозиту в багатьох випадках є причиною морфологічних змін нанорозмірних часток (рис. 3).

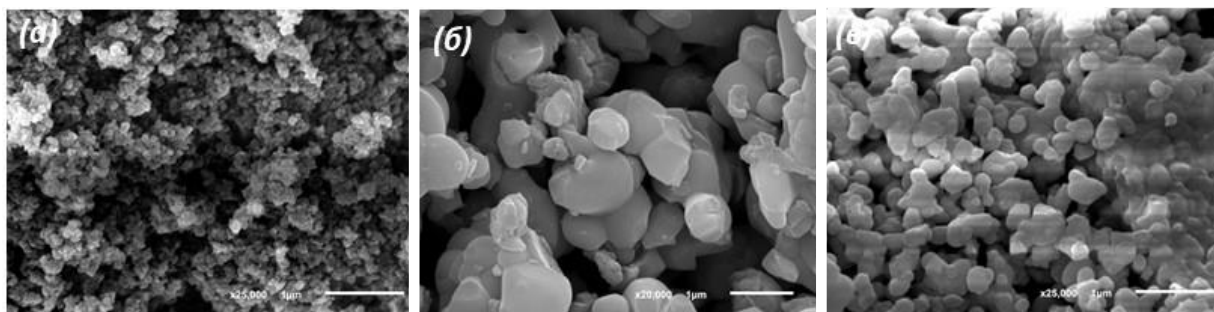


Рис. 3. Мікрофотографії сканувальної електронної мікроскопії Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (в) після висушування за 120°C протягом 2 год

Fig. 3. SEM images of obtained samples: Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (c) samples after drying at 120°C during 2 hours.

Із рис. 3 видно, що незалежно від природи та умов осадження зразків після висушування відбувається утворення дуже великих агломератів різної форми з розмі-

рами від 0,1 до 2 μm , які складаються з часточок виключно нанометрового діапазону у суспендованому стані (рис. 4).

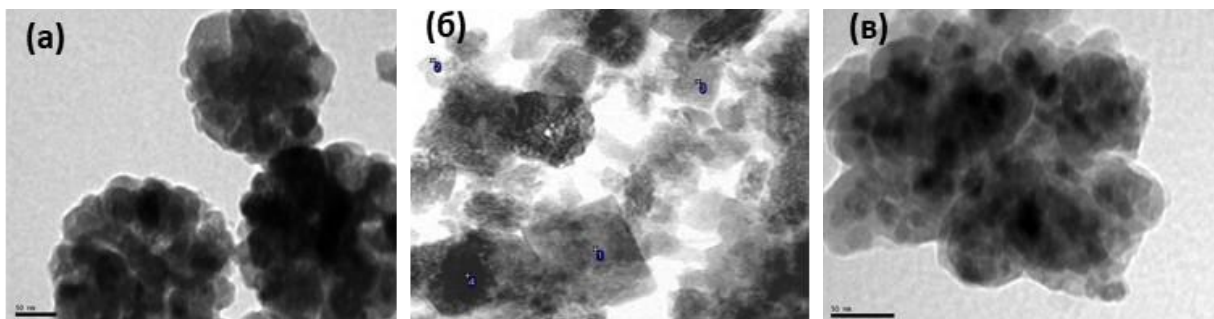


Рис. 4. Мікрофотографії просвічувальної електронної мікроскопії одержаних зразків: Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (в)

Fig. 4. TEM images of obtained samples: Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (c).

Аналіз даних електронної мікроскопії (рис. 4 а) показав, що магнетит складається з часток 20–25 нм, що мають сфероподібну форму. Це тоді, як для NiFe-LDH переважають пластинчасті утворення розміром від 50,0 до 120,0 нм (рис. 4 б). На мікрофотографіях наноконкомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ (рис. 4 в) чітко візуалізуються наночастинки Fe_3O_4 (20–80 нм), які пов'язані між собою фазою шаруватих подвійних гідроксидів, що сформована на їхній основі (50–110 нм). Таким чином, за даними просвічувальної електронної мікроскопії всі отримані матеріали є нанорозмірними, але мають значні відмінності у морфології.

Для ідентифікації основних компонентів наноконкомпозитів було використано ІЧ-спектроскопічні дослідження (рис. 5). На підставі детального аналізу ІЧ-спектрів зразків NiFe-LDH та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$ ідентифіковано характеристичні смуги поглинання шаруватих подвійних гідроксидів у складі наноконкомпозиту та міжшарових аніонів [23]: широка смуга, розташована між 3750 і 2700 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням воднево-з'язаних гідроксилів ($\text{Me-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$) і міжшарової води. Її вміст залишається незмінним незалежно від складу наноконкомпозитів;

друга інтенсивна смуга поглинання, розташована при 1438 cm^{-1} , пов'язана з наявністю нітрат-аніонів у міжшаровому проміжку [24], в результаті утворення наноконкомпозиту симетрія вказаного аніону поступово зменшується з D_{3h} до C_{2v} при переході від двовалентного до тривалентного металу відповідно і спостерігається зміщення смуги поглинання в короткохвильову область (1370 cm^{-1}); набір смуг різної інтенсивності в інтервалі від 1000 до 400 cm^{-1} віднесено до валентних коливань Me-O , що підтверджує утворення бруситоподібних шарів у структурі магнітного наноконкомпозиту. Наявність в ІЧ-спектрі інтенсивної смуги поглинання ($\nu_{\text{Fe-O}}$) при 570 cm^{-1} підтверджує магнетитну складову [22] в наноконкомпозиті.

Кількісний склад отриманих матеріалів встановлювали на підставі результатів атомно-абсорбційного аналізу за мольним вмістом іонів Ni(II) та Fe(II, III) , а також співвідношенням компонентів у реакційній суміші під час їхнього синтезу, тобто формули матеріалів $\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4@([\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot 1,4\text{H}_2\text{O})_3)$, що добре узгоджується з теоретичним вмістом відповідно до складу реакційної суміші під час їхнього синтезу.

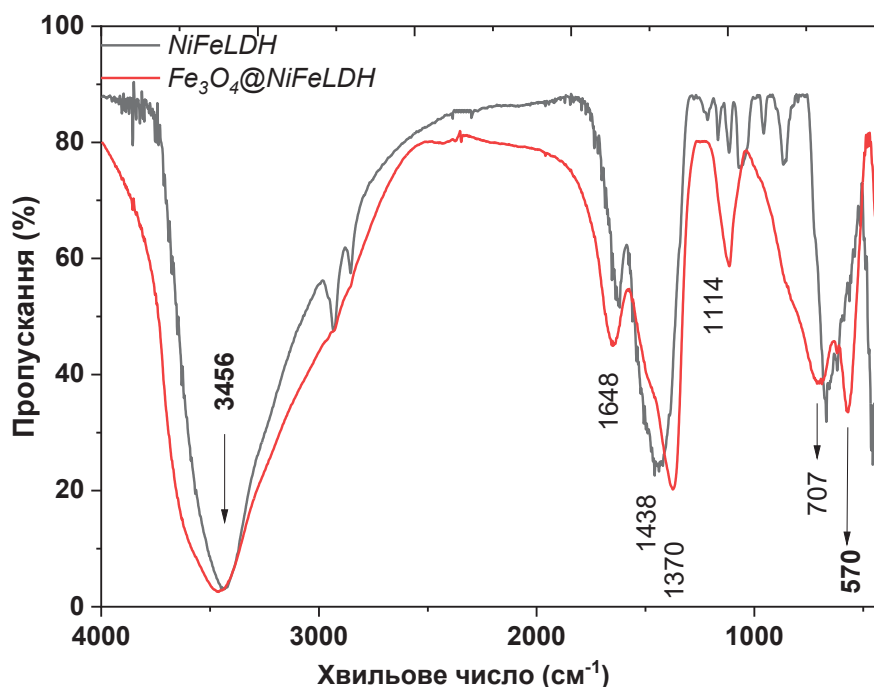


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків NiFe-LDH та Fe_3O_4 @NiFe-LDH
Fig. 5. FTIR spectra of the NiFe-LDH та Fe_3O_4 @NiFe-LDH samples.

Аналіз залежності питомої намагніченості від напруженості магнітного поля для зразків вихідного магнетиту показав, що одержаний Fe_3O_4 є суперпарамагнетиком [25], який описують безгістерезисною кривою залежності питомої намагніченості від сили магнітного поля і, отже, нульовими значеннями коерцитивної сили (H_c) і залишкової намагніченості насичення (M_r). Показано, що магнетит характеризується значенням питомої намагніченості насичення (M_s) $57,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Магнітні властивості Fe_3O_4 @NiFe-LDH характеризуються вузькими петлями гістерезису, типовими для нанокристалічних матеріалів [32]: значення M_s становить $28,9 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, а коерцитивна сила – $3,9 \text{ кА/м}$. При цьому значення питомої намагніченості Fe_3O_4 @NiFe-LDH є

цілком достатнім для ефективної магнітної сепарації під дією постійного магніту. Тобто, вміст шаруватої фази на поверхні наночасток магнетиту в складі магнітних нанокompatитів є суттєвим внеском у їхні магнітні властивості.

Синтезовані поліфункціональні матеріали було протестовано для сорбційного вилучення радіонуклідів із водних розчинів.

3.2. Сорбційні властивості одержаних матеріалів щодо іонів Sr(II) та Cs(I)

3.2.1. Вплив рН середовища. Було вивчено сорбцію іонів Sr(II) на синтезованих матеріалах на основі карбонатних форм NiFe-LDH у статичних умовах, а також їхніх нанокompatитів в інтервалі pH_0 від 3 до 10. Отримані залежності ступеня вилучення іонів Sr(II) від pH_0 та pH_e наведено на рис. 6.

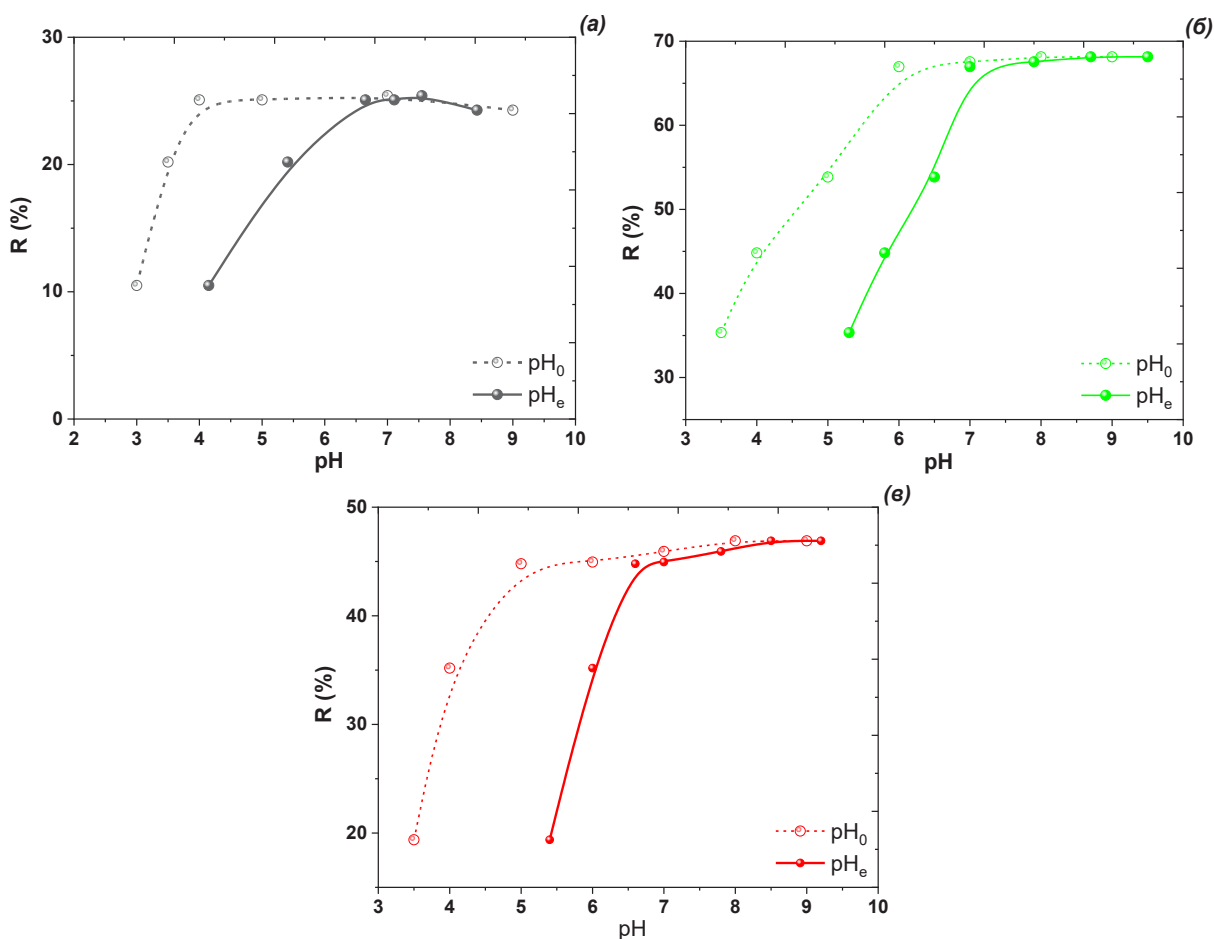


Рис. 6. Вплив рН на сорбцію іонів Sr(II) на зразках Fe_3O_4 (а), NiFe-LDH (б) та Fe_3O_4 @NiFe-LDH(в)
(Умови: $C_0(\text{Sr(II)}) = 0,1$ ммоль/л, $m = 0,050$ г, $V = 25$ мл, $t = 12$ год,
за кімнатної температури (25°C))

Fig. 6. The effect of pH on the sorption of Sr(II) ions on Fe_3O_4 (a), NiFe-LDH (b) and Fe_3O_4 @NiFe-LDH (c) samples (Conditions: $C_0(\text{Sr(II)})$ 0,1 mmol/L, weight 0,050 g, V 25 mL, $t = 12$ h, at room temperature (25°C)).

Як видно з рис. 6, сорбційні матеріали, які містять NiFe-LDH, виявляють високу ефективність щодо вилучення іонів Sr(II) з розчинів у ширшому діапазоні pH_0 (3,5–9,0), ніж немодифікований магнетит. Ступені вилучення для іонів Sr(II) зростають зі збільшенням pH_0 для усіх сорбентів та досягають максимальних значень при pH 5–9 для NiFe-LDH ($\sim 99,50$ %), при pH 6–8 для

Fe_3O_4 @NiFe-LDH ($\sim 46,24$ %) та при pH 4–9 для Fe_3O_4 ($\sim 24,3$ %).

Варто зазначити, що при $\text{pH}_0 < 7,5$ спостерігається незначне збагачення водного розчину іонами Ni(II) після контакту з одержаними матеріалами. При цьому значенні pH розчину аналіт знаходяться у вигляді двозарядного катіону в широкому концентраційному інтервалі (0,02–1,00 ммоль/л) (рис. 7).

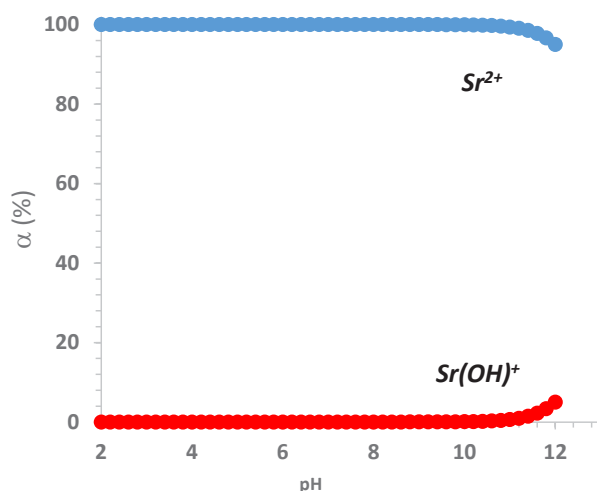


Рис.7. Діаграми розподілу форм знаходження іонів Sr(II) у водному розчині при $C_0(\text{SrCl}_2) = 0,50$ ммоль/л

Fig. 7. Diagrams of the forms distribution of Sr(II) ions in an aqueous solution at $C_0(\text{SrCl}_2) = 0.50$ mmol/L.

Згідно результатів сорбційного вилучення Sr(II) з водних розчинів на Fe_3O_4 було показано, що цей сорбент є зовсім неефективним для зазначеного аналіту у всьому діапазоні досліджених рН розчинів.

3.2.2. Ізотерми сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах. Результати дослідження сорбційної здатності одержаних сорбційних матеріалів відносно іонів Sr(II) та Cs(I) наведено на рис. 8 при $\text{pH}_0 = 6,5$.

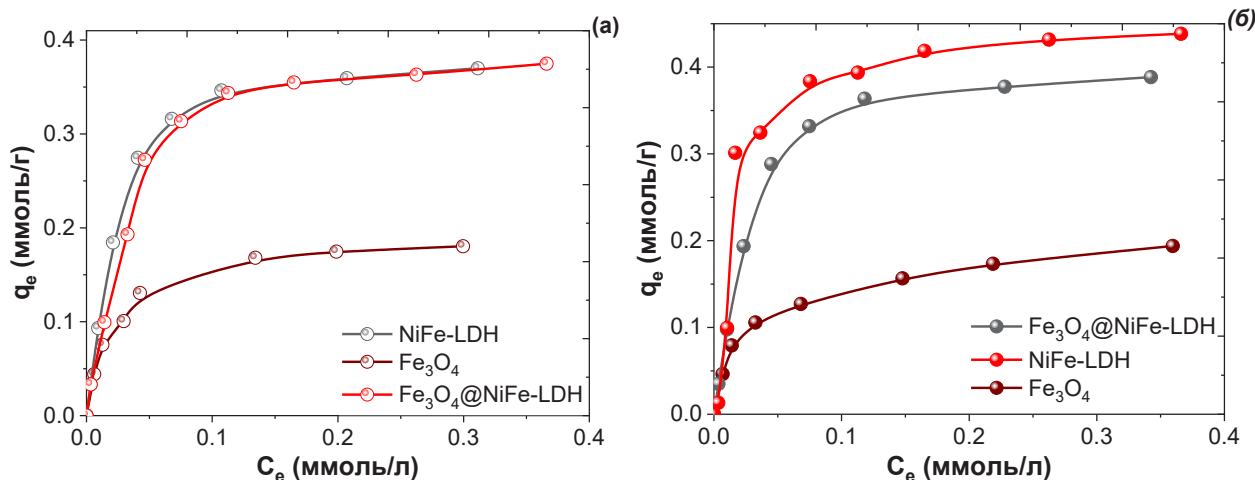


Рис. 8. Ізотерми сорбції іонів Sr(II)(а) та Cs(I)(б) із водних розчинів на магнітних сорбентах та шаруватих подвійних гідроксидах (Умови: $C_0 = 0,05\text{--}1,00$ ммоль/л, час 12 год, $m = 0,0100$ г, $V = 30$ мл, $t = 25^\circ\text{C}$)

Fig. 8. Sorption isotherms of Sr(II) (a) and Cs(I) (b) ions from aqueous solutions on magnetic sorbents and layered double hydroxides (Conditions: $C_0 = 0,05\text{--}1.00$ mmol/L, time 12 h, weight = 0,0100 g, $V = 30$ mL, $t = 25^\circ\text{C}$).

Як видно з рис. 8, ізотерми сорбції іонів Sr(II) та Cs(I) на NiFe-LDH та його наноконкомпозитах можна віднести до L-типу [26], що свідчить про високу спорідненість сорбенту і адсорбату та відповідає хемосорбційному механізму взаємодії. Величини сорбції одержаних сорбентів відносно іонів Sr(II) встановлено з горизонтальної ділянки ізотерми адсорбції (рис. 8) і становлять 0,19 ммоль/г або 21,6 мг/г для

Fe_3O_4 , 0,37 ммоль/г або 32,41 мг/г для $Fe_3O_4@NiFe-LDH$, 0,38 ммоль/г або 33,29 мг/г для $NiFe-LDH$.

Проведено математичне моделювання експериментально одержаних ізотерм сорбції за рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха. Розраховані параметри ізотерм сорбції іонів Sr(II) на одержаних адсорбентах у межах моделей Фрейндліха та Ленгмюра узгальнено у **табл. 2**.

Таблиця 2

Параметри лінеаризованих форм ізотерм сорбції іонів Sr(II) на одержаних адсорбентах та їхніх наноконкомпозитах у рамках моделей Фрейндліха та Ленгмюра

Table 2.

Fitting of the Langmuir and Freundlich models to adsorption isotherms of obtained samples.

Сорбент	pH ₀	Рівняння Фрейндліха			Рівняння Ленгмюра		
		K_F , ммоль ^{1-1/n} л ^{1/n} /г	1/n	R ²	K_L , л/ммоль	q_{∞} , ммоль/г	R ²
Fe_3O_4	7,0	0,32	0,35	0,9246	45,61	0,19	0,9995
$NiFe-LDH$	7,0	0,87	0,49	0,9069	36,49	0,41	0,9979
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	7,0	0,99	0,51	0,8674	38,71	0,41	0,9965

Примітка: K_F та K_L – константи Фрейндліха та Ленгмюра, відповідно; q_{∞} – ємність моношару; R – коефіцієнт кореляції.

Як видно з табл. 2, використання моделі Ленгмюра краще описує експериментальні дані у всій області досліджуваних концентрацій досліджуваного аналіту, а великі коефіцієнти кореляції вказують на прийнятну математичну відповідність ($R^2 > 0,9965$), що свідчать про участь у поглинанні іонів Sr(II) рівноцінних сорбційних центрів (енергетично еквівалентних і незалежних), тобто поверхня сорбентів є близькою до гомогенної, яка призводить до мономолекулярної сорбції. Однак реальна поверхня сорбенту

як твердої фази скоріше неоднорідна, і залежність енергії взаємодії від ступеня заповнення поверхні аналітом і зазвичай являє собою незначно, але спадаючу функцію. Взаємодія ж адсорбованих іонів радіонукліду між собою існує на будь-якій поверхні і стає більш помітною зі збільшенням ступеня заповнення. Внесок цієї взаємодії в адсорбцію повинен збільшуватися зі збільшенням ступеня заповнення. Ці протилежні ефекти в багатьох випадках компенсують один одного, так що спостережувані

значення величин сорбції в широкому інтервалі ступенів заповнення поверхні шаруватих подвійних гідроксидів можуть залишатися практично постійними, що відображено в значеннях параметрів одержаних за моделлю Ленгмюра. Крім того, реальна зміна величин сорбції може компенсуватися зміною ентропії в системі. Аналіз значень ємностей моношару досліджених сорбентів, розрахованих за допомогою моделі Ленгмюра показав, що їхня сорбційна здатність щодо іонів Sr(II) зростає в ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NiFe-LDH} \approx \text{NiFe-LDH}$, що узгоджується з експериментальними даними.

Аналіз значень параметрів емпіричного рівняння Фрейндліха показав (табл. 2), що для більшості з одержаних сорбентів ця модель задовільно описує сорбцію радіонукліду лише в області середніх концентрацій, а найбільш високі значення K_F отримані для сорбції іонів Sr(II) на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NiFe-LDH}$, оскільки модель адсорбції Фрейндліха значною мірою враховує неоднорідність поверхні сорбенту, тобто одержані дані розрахунків можуть свідчити про наявність кількох типів енергетично нерівноцінних активних центрів у складі магнітного наноконкомпозиту.

3.2.3. Кінетика сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах. Дослідження кінетики сорбції іонів Sr(II) показали, що рівновага в системі досягається за 20 хвилин (рис. 9). При цьому максимальна величина сорбції корелює з результатами, одержаними з експериментальних ізотерм сорбції (рис. 8). Початкова стадія характеризується високою швидкістю вилучення з подальшим зниженням по мірі зменшення кількості вільних центрів адсорбції та досягненням насичення.

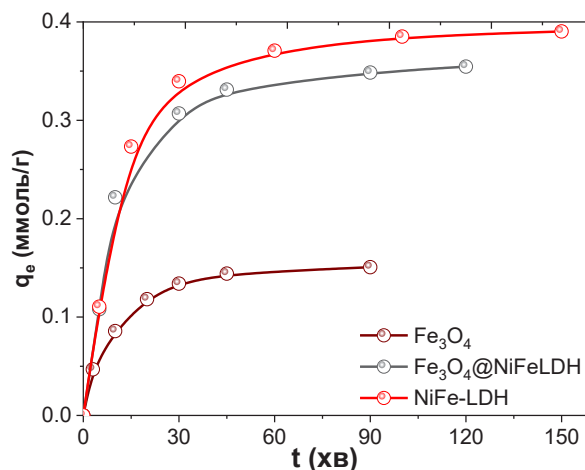


Рис. 9. Кінетичні криві сорбції іонів Sr(II) з водних розчинів на одержаних сорбентах на основі шаруватих подвійних гідроксидів (Умови: $m = 0,01$ г, $C_0 = 1,0$ ммоль/л, $T = 25$ °C)

Fig. 9. Kinetic plots for Sr(II) ions on obtained sorbents from aqueous solution (Conditions: weight = 0,0100g, $C_0 = 1,0$ mmol/L, $T = 25$ °C).

Для повного опису кінетики процесу сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах, який базується на визначенні основного механізму вилучення аналіту, і дозволяє визначити лімітуючу стадію. Для моделювання цього процесу використовували дифузійні моделі внутрішньопористої дифузії (моделі Морріса – Вебера [27]) та зовнішньопористої дифузії (моделі Бойда [28]), моделі псевдопершого порядку Лагергрена [29] та псевдодругого порядку Хо та Маккея [30]. Віднесення кінетичних кривих до одного з типів кінетики дозволяє розраховувати за експериментальними кривими ефективні коефіцієнти дифузії, що являють собою кінетичні коефіцієнти, які враховують як дифузійні особливості транспорту молекул у сорбційній системі, так і процеси, що протікають паралельно у

фазі сорбенту, наприклад, протолізу, сольватації тощо.

Дифузійну модель Бойда доцільно використовувати для опису випадків внутрішньодифузійного лімітування кінетики сорбції та розрахунку ефективних коефіцієнтів дифузії [35]. Таким чином, коефіцієнти дифузії можна розрахувати за такою формулою:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2)$$

де F – ступінь наближення величини сорбції до рівноваги, $F = q_e/q_\infty$; q_e – величина сорбції на момент часу t , ммоль/г; q_∞ – величина адсорбції при досягненні сорбційної рівноваги, ммоль/г; B – кінетичний коефіцієнт, $B = D \cdot \pi^2 / r_0^2$, с^{-1} , с^{-1} ; D – ефективний коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; r_0 – середній радіус зерна сорбенту, см; t – час контакту сорбенту з розчином адсорбату, хв; n – цілі числа 1, 2, 3...

Розрахунок ефективних коефіцієнтів дифузії проводили з використанням залежності F від $t^{1/2}$ [31] за формулою:

$$D = \frac{\pi \cdot r^2}{36} t g \alpha^2.$$

Рівняння моделі Морріса – Вебера [34], що описує внутрішньопористу дифузію, має такий вигляд:

$$q_e = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C,$$

де K_{id} – константа швидкості дифузії, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$; C – параметр, пов'язаний з товщиною приграничного шару, ммоль/г.

Рівняння псевдопершого порядку Лагер-ґрена широко використовують для опису швидкості адсорбції забруднювачів із вод-

них розчинів [36]. У лінійній формі це рівняння виглядає так:

$$\ln(q_\infty - q_e) = \ln q_e - k_1 \cdot t,$$

де k_1 – константа швидкості псевдопершого порядку, хв^{-1} .

Це рівняння описує випадки плівкової дифузії, яка контролює швидкість адсорбції протягом кількох перших хвилин в експериментах із перемішуванням.

Рівняння псевдодругого порядку Хо та Маккея [37] широко використовують для опису кінетичних закономірностей адсорбції. В лінеаризованій формі це рівняння можна зобразити наступним чином:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e},$$

де k_2 – константа швидкості сорбції псевдодругого порядку, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$.

Придатність використання кінетичних моделей визначали методом лінеаризації даних у координатах їхніх інтегральних рівнянь та статистичного аналізу з визначенням коефіцієнтів кореляції (R^2).

У рамках дифузійних моделей Морріса – Вебера та Бойда використовують кількісний підхід для первинного розмежування зовнішньо- та внутрішньодифузійного лімітування адсорбції, що передбачає аналіз кінетичних даних у координатах $F = f(t^{1/2})$ та $-\ln(1-F) = f(t)$ відповідно.

Лінеаризація даних у координатах $-\ln(1-F)$ від t з $R^2 > 0,9$ (рис. 10 а) може вказувати на зовнішньодифузійний механізм адсорбції. Для всіх досліджуваних речовин на початковій ділянці кривої спостерігається нелінійна залежність зміни адсорбції від часу, що свідчить про вплив плівкової дифузії на процес сорбції.

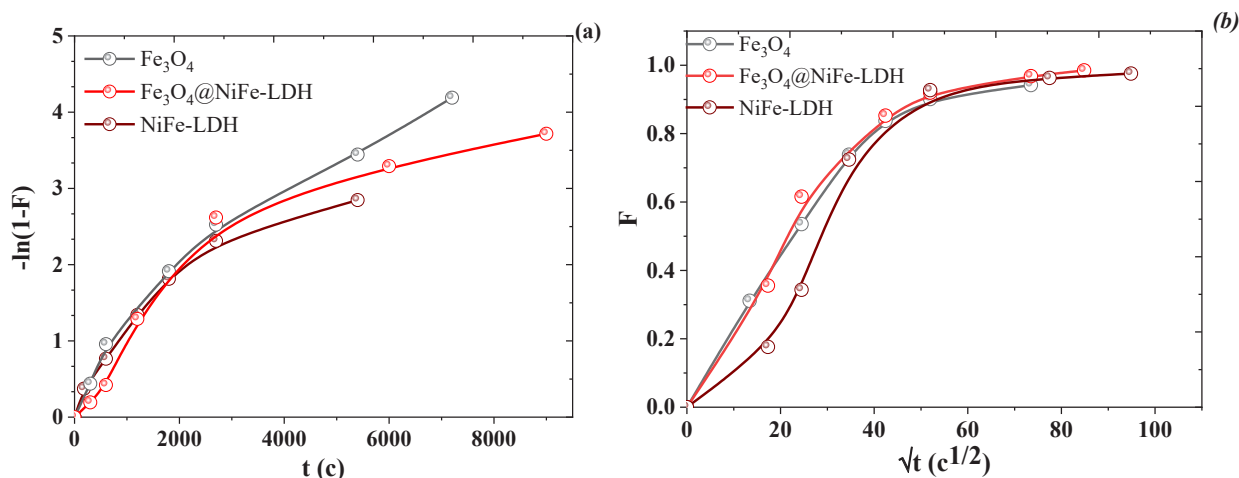


Рис. 10. Кінетичні залежності сорбції сорбентами іонів Sr(II) з водних розчинів з $\text{pH}_0 6,5$ у координатах рівняння Бойда (а) та Морріса – Вебера (б)

Fig. 10. Kinetic plots Sr(II) ions on sorbents from aqueous solutions at pH of 6.5 according to coordinates of the Boyd (a) and Morris – Weber (b) models.

Залежності F від $t^{1/2}$ в координатах рівняння Морріса – Вебера (рис. 10 б) для сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах не є лінійними, що свідчить про змішано-дифузійний механізм кінетики адсорбції, коли процес не може однозначно лімітуватися зовнішньою або внутрішньою дифузією. Це доводить, що дифузія іонів Sr(II) до сорбційних центрів шаруватих подвійних гідроксидів має складний характер. Перша ділянка кривої відповідає швидкій зовнішній дифузії аналіту з розчину до зовнішньої поверхні сорбента. Друга ділянка кривої описує дифузію сорбата із зовнішньої поверхні сорбента в об'єм й відображає близьку до рівноважної стадію сорбції у системі, для якої характерним є уповільнення внутрішньочастинкової дифузії внаслідок заповнення сорбційних центрів та зменшення концентрації іонів радіонукліду у розчині.

Ефективні коефіцієнти дифузії та інші кінетичні параметри було розраховано для

досліджених випадків сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах згідно з дифузійними моделями Морріса – Вебера та Бойда (табл. 3).

Серед одержаних зразків сорбентів коефіцієнти дифузії зростають у ряду $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{NiFe-LDH} < \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe-LDH}$, а, отже, й швидкість дифузії іонів мають таку закономірність, яка відображає відмінності у величинах сорбції, а також пористості зразків. Таким чином, аналіз кінетичних кривих свідчить про те, що швидкості масопереносу на початковій та кінцевій стадіях сорбції іонів Sr(II) суттєво відрізняються. Подібні результати було отримано в дослідженнях, які використовували гідроталькити як сорбенти для Cr(VI) [32], SO_4^{2-} та PO_4^{3-} [33], а також інші неорганічні сорбенти з низкою іонів Cu(II) , Zn(II) , Cr(III) , Pb(II) і т. д. [34]. Дуже низький коефіцієнт дифузії вказує на те, що катіони повільно переносяться через рідку плівку, що оточує частинки, а,

отже, це має впливати на процес адсорбції. Подібним чином було виявлено, що сорбція Cd(II) і Pb(II) на активованому оксиді алюмінію [35] має коефіцієнт дифузії $1,906 \cdot 10^{-10}$ і $1,39 \cdot 10^{-10}$ м²/с відповідно. Моделювання адсорбції є важливим для феноменологічної характеристики процесу та прогнозування поведінки адсорбції в безперервних реакторах і системах більшого

масштабу, сприяючи розробленню процесу та його масштабуванню.

Проведено оброблення отриманих експериментальних даних згідно моделей кінетики сорбції псевдопершого та псевдодругого порядків, значення констант k_1 , k_2 та q_e^{cal} (табл. 4) для кінетичних даних вилучення іонів Sr(II) на синтезованих сорбентах.

Таблиця 3

Кінетичні параметри сорбції іонів Sr(II) на одержаних сорбентах розраховані з використанням кінетичних моделей Морріса – Вебера та Бойда

Table 3.

Kinetic parameters for Sr(II) ions on sorbents from aqueous solutions according to the Boyd (a) and Morris – Weber (b) models.

Зразок	Модель Морріса – Вебера			Модель Бойда	
	C (ммоль/г)	K_{id} (ммоль·г ⁻¹ с ^{-1/2})	R ²	D, см ² /с	B, с ⁻¹
Fe_3O_4	0,0106	0,0213	0,9985	$5,76 \cdot 10^{-19}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$
	0,8021	0,0019	0,999		
NiFe-LDH	0,0196	0,0189	0,8989	$2,16 \cdot 10^{-18}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$
	0,869	0,0012	0,9755		
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	0,0237	0,0205	0,9789	$5,15 \cdot 10^{-18}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$
	0,867	0,0020	0,9909		

Таблиця 4

Кінетичні параметри сорбції іонів Sr(II) на синтезованих сорбентах для моделі псевдопершого та псевдодругого порядку при рН₀ = 7,0

Table 4.

Kinetic parameters of sorption of Sr(II) ions on synthesized sorbents for the pseudo-first and pseudo-second order models at pH₀ = 7.0.

Зразок	q_e^{exp} (ммоль/г)	Модель псевдопершого порядку			Модель псевдодругого порядку		
		q_e^{cal} (ммоль/г)	k_1 (хв ⁻¹)	R ²	q_e^{cal} (ммоль/г)	k_2 (г·ммоль ⁻¹ хв ^{-1/2})	R ²
Fe_3O_4	0,19	0,10	0,0309	0,8666	0,16	0,1997	0,9927
NiFe-LDH	0,38	0,26	0,0253	0,8618	0,43	0,182	0,9777
$Fe_3O_4@NiFe-LDH$	0,37	0,27	0,014	0,7633	0,44	0,352	0,9963

Рівняння псевдопершого порядку адекватно визначає закономірності сорбції на початкових етапах (до 10 хв) адсорбційного процесу (табл. 4.), коли значний вплив на процес має явище плівкової дифузії. Вочевидь, збільшення концентрації іонів Sr(II) біля поверхні та в міжшаровому просторі сорбентів у початкові моменти процесу ($F \leq 0,5$) за невисоких ступенів заповнення сорбційних центрів матеріалів адсорбційний простір провокує дифузію молекул адсорбату всередину міжшарового простору сорбенту під впливом градієнта концентрації аналіту у водному розчині. Крім того, розраховані значення величин q_e^{cal} , визначені за рівнянням Лагергрена, суттєво відрізняються від відповідних експериментальних величин (q_e^{exp}) (табл. 4).

Було встановлено, що всі експериментальні дані в координатах рівняння псевдодругого порядку протягом всього експерименту описано з високою точністю. Таким чином, кінетична модель псевдодругого порядку краще описує сорбцію Sr(II) синтезованими сорбентами, ніж модель псевдопершого порядку.

ВИСНОВКИ. Методом співосадження компонентів за гідротермальних умов синтезовано серію шаруватих подвійних гідроксидів ряду гідроталькиту, що містять у позиціях дво- та тризарядні іони металів у структурі бруситоподібних шарів катіони Ni(II) та Fe(III) відповідно, а також наноккомпозити на їхній основі. Одержані сорбенти використано для вивчення сорбції Sr(II) та Cs(I) із водних розчинів залежно

від їхньої вихідної концентрації, рН середовища та тривалості контакту фаз. Встановлено, що найбільш ефективна сорбція іонів Sr(II) відбувається при рН 5–9 для NiFe-LDH (~99,50 %), при рН 6–8 для $Fe_3O_4@NiFe-LDH$ (~46, 24 %) та при рН 4–9 для Fe_3O_4 (~24,3 %). Аналіз кінетичних кривих із використанням моделей Лагергрена, Хо та МакКея, Бойда та Вебера – Морріса показав, що процес сорбції Sr(II) на одержаних шаруватих подвійних гідроксидах та їхніх наноккомпозитах описують кінетичною моделлю псевдодругого порядку. За моделями Ленгмюра та Фрейндліха розраховано параметри рівноважної сорбції Sr(II) на усіх синтезованих сорбентах. Вивчено сорбцію іонів Sr(II) з їхніх індивідуальних розчинів при рН 6.5–7.0. Таким чином, використання цих сорбентів є перспективним для дезактивації від Cs(I) та Sr(II) великих обсягів радіоактивно забруднених вод на відміну від традиційних природних алюмосилікатів.



Дослідження проведено за фінансової підтримки держбюджетної теми «Поліфункціональні сорбенти та їхні композити для видалення радіонуклідів та важких металів із різноманітних водних середовищ» (р/н 0118U003018) та гранту Міністерства економіки та конкурентоспроможності Іспанії MINECO (MCI-21-PID2020-113558RB-C41).

Конфлікт інтересів. Конфлікт інтересів відсутній.

SORBENTS BASED ON THE Ni,Fe-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AND ITS MAGNETIC NANOCOMPOSITES FOR DEACTIVATION AND PRECONCENTRATION OF Cs(I) AND Sr(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS.

**T.S. Hubetska, V.Ya. Demchenko,
N.G. Kobylinska***

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Science of Ukraine,
42 Akad. Vernadsky Blvd, Kyiv, 03142, Ukraine,
e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua*

The synthesis and comparative evaluation of the adsorption capacity in relation to Sr(II) and Cs(I) ions of the carbonate form of Ni(II)/Fe(III)-layered double hydroxides (*NiFe-LDH*) and their nanocomposites was carried out. At first, Fe_3O_4 nanoparticles having a crystallite size of 20–50 nm were obtained by Fe(III) precursors. In the second step, Fe_3O_4 nanoparticles were embedded in *NiFe-LDH* matrix by the co-precipitation at hydrothermal conditions and subsequent condensation of the basic solution containing Fe_3O_4 nanoparticles. The influence of the physicochemical parameters of the synthesized sorbents on the efficiency of magnetic solid phase extraction of these radionuclides from aqueous solutions was investigated. Their effectiveness in extracting Sr(II) and Cs(I) ions with a change in the pH of the aqueous medium was evaluated, as well as sorption isotherms on the obtained sorbents at pH_0 4.5–5.0 were obtained, and their analysis and processing were carried out to establish the mechanism of sorption extrac-

tion at all levels of filling of the sorption layer with analytes. Equilibrium adsorption data were analyzed using Freundlich and Langmuir isotherm models. Of the models tested, Langmuir isotherm expressions were found to give better fit to the experimental data compared to the Freundlich model. The applicability of mathematical models for estimating the kinetic patterns of sorption of radionuclides on *NiFe-LDH* and their magnetic nanocomposites was analyzed. The adequacy of the Boyd and Morris – Weber diffusion models in the initial section (up to $F = 0.4$ – 0.6) of the kinetic curves is shown. Kinetically, the growth of effective diffusion coefficients and adsorption rate constants is observed in the series: $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{NiFe-LDH} < \text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{NiFe-LDH}$, and the pseudo-second-order kinetic model most accurately reflects the patterns of sorption of these radionuclides. Due to high sorption efficiency and manufacturability, the obtained sorbents are promising for water purification from radioactive pollutants.

Key words: *sorbents, radionuclides, magnetic solid phase extraction, hydrotalcite, magnetite.*

ЛІТЕРАТУРА

1. Gudkov D.I., Kuzmenko M.I., Kaglyan A.E., Klenus V.G., Kireev S.I., Nazarov A.B., Zub L.N. Peculiarities of radionuclides distribution in the main components of aquatic ecosystems within the Chernobyl accident exclusion zone. *Aquatic Ecosystem Research Trends*. 2009. P. 383.
2. Ahamdach N. Strontium-90 Migration to Groundwater from Radioactive Waste Dump Site “Red Forest”, Problems of Chernobyl Exclusion Zone. 2001.7. P. 20–31.
3. Konoplev A., Golosov V., Laptev G., Nanba K., Onda Y., Takase T., Wakiyama Y., Yoshimura K.

- Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *J. Environ. Radioact.*, 2016. 151(Part 3). pp. 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.019>
4. Filguerias A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Environ Monitor.* 2002. 4. pp. 823–857.
 5. Zhang X., Gu P., Liu Y. Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. *Chemosphere.* 2019. 215. pp. 543–553. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.029>
 6. Handbook of Layered Materials. Ed. by S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
 7. Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications. Ed. by Sherman I.T. Nova Science Publishers, New York, 2015. P. 115.
 8. Tachi Y., Sato T., Takeda Ch., Ishidera T., Fujiwara K., Iijima K. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 2: Sorption and fixation behaviors and their relationship to sediment properties. *Sci. Total Environ.* 2020. 724. P. 138097. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097>
 9. Kobylinska N.G., Puzyrnaya L.M., Pshinko G.M. Layered Double Hydroxides as Promising Adsorbents for Purification of Radioactive Polluted Water: A Review. *Theor. Exp. Chem.* 2022. 58(4). pp. 221–239. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09739-0>.
 10. Kameda T., Shimmyo T., Yoshioka T. Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid by coprecipitation: Uptake of rare-earth metal ions from aqueous solutions. *RSC Adv.* 2014. Vol 4. pp. 45995–46001.
 11. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid: kinetic and equilibrium studies. *RSC Adv.* 2015. 5. pp. 79447–79455. <https://doi.org/10.1039/C5RA12807B>
 12. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by LiAl layered double hydroxides intercalated with ethylenediaminetetraacetate. *Mater. Chem. Phys.* 2016. 177. pp. 8–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.015>.
 13. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Synthesis of Li–Al layered double hydroxide intercalated with amino tris-(methylenephosphonic acid) and kinetic and equilibrium studies of the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} ions. *Appl. Surf. Sci.* 2016. 366. pp. 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.064>
 14. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Kinetic and equilibrium studies on the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *J. Industrial. Eng. Chem.* 2016. 36. pp. 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.023>
 15. Chen L., Tu Q., Yang X., Hu X., Sun X., Li H. MgAl Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism Chemistry. *Mater. Sci.* 2020. 5(36). pp. 11299–11304/ <https://doi.org/10.1002/slct.202003011>
 16. Besserguenev V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., O'Hare D., Isupov V.P., Tolochko B.P. Synthesis and structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chem. Mater.* 1997. 9. pp. 241–247.
 17. Chen J., Yuan H., Yu J. Regulating lithium extraction based on intercalated SO_4^{2-} in Li/Al-LDHs. *J. Col. Interf. Sci.* 2023. 649. pp. 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.165>
 18. Koilraj P., Kamura Y., Sasaki K. Carbon-Dot-Decorated Layered Double Hydroxide Nanocomposites as a Multifunctional Environmental Material for Co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from Aqueous Solutions. *ACS Sust.*

- Chem. Eng.* 2017. 5(10). pp. 9053–9064.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01979>
19. Guo B., Kamura Y., Koilraj P., et al. Co-sorption of Sr^{2+} and SeO_4^{2-} as the surrogate of radionuclide by alginate-encapsulated graphene oxide-layered double hydroxide beads. *Environ. Res.* 2020. 187. P. 109712.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109712>.
 20. Chen J., Wang F., Huang K., Liu Y., Liu S. Preparation of Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable morphology. *J. Alloys Compd.* 2009. 475 (1–2). pp. 898–902.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.064>
 21. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. 56(10). pp. 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
 22. Yung S.K., Pinnavaia T.J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 1995. 7(2). pp. 348–354.
 23. Hernandez-Moreno J.M., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Phys. Chem. Miner.* 1985. 12. pp. 34–38
 24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley, New York. 1978. pp. 283–380.
 25. Jeong U., Teng X., Wang Y., et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* 2007. 19(1). pp. 33–60.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600674>
 26. Giles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption, Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids *J. Chem. Soc.* 1960. pp. 3973–3993.
 27. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, 1963. 89(2). pp. 31–60.
 28. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947. 69(11). pp. 2836–2848
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
 29. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898. 21. pp. 1–39.
 30. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 1999. 34(5). pp. 451–46.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
 31. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. 75. pp. 589–597.
 32. Zhang Z., Liao M., Zeng H.-Y., Xu S., Liu X., Du J., Zhu P., Huang Q. Temperature effect on chromium(VI) removal by Mg/Al mixed metal oxides as adsorbents. *Appl. Clay Sci.* 2014. 102. pp. 246–253.
 33. Iftekhhar S., Kucuk M.E., Srivastava V., Repo E., Sillanpaa M. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere.* 2018. 209. pp. 470–479.
 34. Gupta S. S., Bhattacharyya K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2011. 162. pp. 39–58.
[doi:10.1016/j.cis.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004)
 35. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous solution on Activated Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. 333. pp. 14–28.

REFERENCES

1. Gudkov D.I., Kuzmenko M.I., Kaglyan A.E., Klenus V.G., Kireev S.I., Nazarov A.B., Zub L.N. Peculiarities of radionuclides distribution in the main components of aquatic ecosystems within the Chernobyl accident exclusion zone. *Aquatic Ecosystem Research Trends.* 2009. 383.
2. Ahamdach N. Strontium-90 Migration to Groundwater from Radioactive Waste Dump

- Site "Red Forest". *Problems of Chernobyl Exclusion Zone*. 2001. 7: 20–31.
3. Konoplev A., Golosov V., Laptev G., Nanba K., Onda Y., Takase T., Wakiyama Y., Yoshimura K. Behavior of accidentally released radiocesium in soil–water environment: Looking at Fukushima from a Chernobyl perspective. *J. Environ. Radioact.* 2016. **151**(3): 568–578. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.019>
 4. Filguerias A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Environ Monitor.* 2002. **4**: 823–857.
 5. Zhang X., Gu P., Liu Y. Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. *Chemosphere*. 2019. **215**: 543–553 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.029>
 6. Handbook of Layered Materials. Ed. by S.M. Auerbach K.A. Carrado P.K. Dutta. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
 7. Layered Double Hydroxides (LDHs): Synthesis, Characterization and Applications. Ed. By Sherman I.T. Nova Science Publishers: New York. 2015. 115.
 8. Tachi Y., Sato T., Takeda Ch., Ishidera T., Fujiwara K., Iijima K. Key factors controlling radiocesium sorption and fixation in river sediments around the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Part 2: Sorption and fixation behaviors and their relationship to sediment properties. *Sci. Total Environ.* 2020. **724**: 138097. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138097>
 9. Kobylinska N.G., Puzyrnaya L.M., Pshinko G.M. Layered Double Hydroxides as Promising Adsorbents for Purification of Radioactive Polluted Water: A Review. *Theor. Exp. Chem.* 2022. **58**(4): 221–239. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09739-0>.
 10. Kameda T., Shimmyo T., Yoshioka T. Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid by coprecipitation: Uptake of rare-earth metal ions from aqueous solutions. *RSC Adv.* 2014. **4**: 45995–46001.
 11. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetraminehexaacetic acid: kinetic and equilibrium studies. *RSC Adv.* 2015. **5**: 79447–79455. <https://doi.org/10.1039/C5RA12807B>
 12. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by LiAl layered double hydroxides intercalated with ethylenediaminetetraacetate. *Mater. Chem. Phys.* 2016. **177**: 8–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.015>.
 13. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Synthesis of Li–Al layered double hydroxide intercalated with amino tris-(methylene phosphonic acid) and kinetic and equilibrium studies of the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} ions. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **366**: 523–536. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.064>
 14. Kameda T., Shinmyou T., Yoshioka T. Kinetic and equilibrium studies on the uptake of Nd^{3+} and Sr^{2+} by Li–Al layered double hydroxide intercalated with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *J. Industrial. Eng. Chem.* 2016. **36**: 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.01.023>
 15. Chen L., Tu Q., Yang X., Hu X., Sun X., Li H. Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism Chemistry. *Mater. Sci.* 2020. **5**(36): 11299–11304. <https://doi.org/10.1002/slct.202003011>
 16. Besserguenev V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., O'Hare D., Isupov V.P., Tolochko B.P. Synthesis and structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ {X = Cl, Br, NO_3 } and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chem. Mater.* 1997. **9**: 241–247.
 17. Chen J., Yuan H., Yu J. Regulating lithium extraction based on intercalated SO_4^{2-} in Li/Al-LDHs *J. Col. Interf. Sci.* 2023. **649**: 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.165>
 18. Koilraj P., Kamura Y., Sasaki K. Carbon-Dot-Decorated Layered Double Hydroxide Nanocomposites as a Multifunctional Environmental

- Material for Co-immobilization of SeO_4^{2-} and Sr^{2+} from Aqueous Solutions. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. **5**(10): 9053–9064.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01979>
19. Guo B., Kamura Y., Koilraj P., et al. Co-sorption of Sr^{2+} and SeO_4^{2-} as the surrogate of radionuclide by alginate-encapsulated graphene oxide-layered double hydroxide beads. *Environ. Res.* 2020. **187**:109712.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109712>.
20. Chen J., Wang F., Huang K., Liu Y., Liu S. Preparation of Fe_3O_4 nanoparticles with adjustable morphology. *J. Alloys Compd.* 2009. **475**(1–2): 898–902.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.064>
21. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. **56**(10): 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
22. Yung S.K., Pinnavaia T.J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 1995. **7**(2): 348–354.
23. Hernandez-Moreno J.M., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys. Chem. Miner.* 1985. **12**: 34–38.
24. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley. New York. 1978. 283–380.
25. Jeong U., Teng X., Wang Y., et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv Mater.* 2007. **19**(1): 33–60.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600674>
26. Giles C.H., Mac Ewan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption, Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1960. 3973–3993.
27. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. **89**(2): 31–60.
28. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 1947. **69**(11): 2836–2848.
<https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
29. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898. **21**: 1–39.
30. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.* 1999. **34**(5): 451–46.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
31. Reichenberg D. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 1953. **75**: 589–597.
32. Zhang Z., Liao M., Zeng H.-Y., Xu S., Liu X., Du J., Zhu P., Huang Q. Temperature effect on chromium(VI) removal by Mg/Al mixed metal oxides as adsorbents. *Appl. Clay Sci.* 2014. **102**: 246–253.
33. Iftekhhar S., Kucuk M.E., Srivastava V., Repo E., Sillanpaa M. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. *Chemosphere.* 2018. **209**: 470–479.
34. Gupta S. S., Bhattacharyya K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2011. **162**: 39–58.
[doi:10.1016/j.cis.2010.12.004](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004)
35. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous solution on Activated Alumina. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **333**:14–28.

Стаття надійшла 10.11.2023

IMPREGNATED ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR RESPIRATORY PURPOSE. CHEMISORPTION OF SULFUR DIOXIDE.

R. E. Khoma^{1,2*}, S. V. Vodzinskii^{1,2}, D. G. Klimov^{1,3}

¹Physico-Chemical Institute of Environmental and Human Protection of the MES of Ukraine and NAS of Ukraine, 3 vul. Preobrazhenska, 65082 Odesa, Ukraine;

²I.I. Mechnikov National University of Odesa, 2 vul. Dvoryanska, 65082 Odesa, Ukraine;

³Dnipro University of Technology, 18 ave Dmytra Yavornytskoho, 49005 Dnipro, Ukraine

*e-mail: rek@onu.edu.ua

The review is devoted to the use of impregnated activated carbon materials as chemisorbents of sulfur (IV) oxide. General methods for obtaining ordinary activated carbon, preparation of raw materials, their chemical activation with alkalis and acids followed by heat treatment (carbonization) in an inert environment or in the presence of a gaseous oxidizer, the role of acid-base and redox catalysts in this process are considered. The influence of the chemical composition of the activated carbon surface, the presence of functional groups, and their acid-base properties, as well as the products of surface reactions on the peculiarities of sulfur (IV) oxide adsorption is analyzed from the point of view of SO₂ removal efficiency and the possibility of SO₂ regeneration. An important role in these processes is played by the pore size, the possibility of co-adsorption of water, and the presence of an oxidant. The nature of adsorbent-adsorbate interactions on the surface of activated carbon, their energy, in particular, the contribution of so-called "physical" adsorption, van der Waals forces, hydrogen bonding, and the influence of surface functional groups are discussed. The activation of carbon raw materials with nitrogen-containing compounds leads to the N-doping of the surface, which increases the efficiency of SO₂ adsorption, facilitating not only van der Waals and electrostatic interactions, but also S←N binding. The influence of oxygen and oxygen-containing functional groups on SO₂ adsorption is also discussed.

To obtain impregnated activated carbon for SO₂ absorption, the original activated carbon of the required quality is impregnated with solutions of inorganic and organic compounds that remain on the inner surface of the activated carbon after drying. Impregnation blocks partly the porosity of activated carbon, but makes it more capable of chemical adsorption. Chemisorption, in which certain chemical bonds are formed between the surface of the activated carbon and the compound being adsorbed, is more selective than physical adsorption, where the size of molecules is critical for an effective capture process. It can be noted that unlike inorganic alkalis, which spoil the porous structure of activated carbon, treatment with a solution of ammonia or organic N-containing bases promotes SO₂ absorption. A special place in gas purification is occupied by activated carbon impregnated with ionic liquids, non-aqueous solvents being used for impregnation. A separate issue of the chemisorption of sulfur (IV) oxide by samples of impregnated activated carbon based on d-metals will be discussed in detail below.

Key words: impregnated activated carbon materials, sulfur dioxide, physical adsorption, chemisorption.

INTRODUCTION. The increase in the level of environmental danger in the conditions of war is associated with the destruction or damage, as a result of hostilities, of enterprises that are the largest (real or potential) polluters of the environment in peacetime [1]. Sulfur (IV) oxide, ammonia and aromatic hydrocarbons are among the main emergency emissions into the atmosphere by coke and by-product production enterprises [2–4]. One of the tasks of occupational health and safety departments at the enterprises of by-product coke industry is to provide workers and engineering and technical personnel with means of personal respiratory protection (MPRP) equipped with gas filter cartridges (GFCs), which are capable of absorbing toxic acid (in particular, SO_2) or/and basic (in particular, NH_3) gases, as well as vapors of organic compounds (in particular, C_6H_6 and C_6H_{12}), etc. [3].

In addition, to ensure the protection of the respiratory organs of workers and engineering and technical personnel of enterprises, civilians and military personnel in emergency situations, when the nature of the toxicant present in the air is unknown, it is desirable to have a gas filter of wide range of action.

The high porosity, large inner surface area, non-polarity, cheapness, chemical stability compared to other porous materials (zeolite, silica, alumina, etc.) of activated carbon (AC) make it suitable for removing toxic and irritating gases and vapors from the air [1–4]. The impregnation of a porous medium (in particular, AC) with carefully selected chemical compounds can significantly increase its absorption capacity for certain gases/vapors, as well as provide absorption capacity for gases/vapors that cannot be captured (detoxified) by non-impregnated AC [5–12]. This method has

been used for many years in the production of gas filters and respiratory cartridges [13]. AC is widely used for the production of impregnated activated carbon materials (IACMs) – chemisorbents of chemically hazardous substances of inhalation action and acidic (SO_2 , HCl , HF , Cl_2 , F_2 , H_2S , CO_2 , HCN , etc.), basic (NH_3 , organic amines, etc.) and neutral (Hg , etc.) nature, as well as for the decontamination of volatile warfare agents from the air flow in the case of radioactive, biological and chemical contamination [5–9, 11, 14].

Methods of carbon activation.

To obtain ACs, which are used as adsorbents and catalyst carriers, methods of physical or chemical activation are usually used [5, 15–22]. Obtaining AC using physical activation includes the following stages: preparation of raw materials (separation, crushing, drying, etc.); pyrolysis (heat treatment in absence of oxidant at a temperature of 550–1000 °C; activation (heat treatment in the presence of an oxidant, CO_2 or water vapor at 700–1000 °C). The production of AC by the method of thermochemical activation is based on the introduction of chemical additives into the starting material followed by carbonization in an inert environment or in the presence of a gaseous oxidant. The transformation of raw materials into AC is carried out under the action of acid-base or redox catalysts (ZnCl_2 , FeCl_3 , Al_2O_3 ; HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; carbonates, acetates or hydroxides of alkali metals, etc.) [5, 15–22]. Catalysts activate the transformation of aliphatic fragments, practically without touching aryl C-C bonds, remove oxygen, hydrogen and other heteroatoms with simultaneous carbonization and activation at temperatures generally below 700 °C. As a result, ACs with a developed porous structure are obtained.

According to the results of the physico-chemical study of the products of alkaline activation of various raw materials, the specific surface area, the pore volume and size, the size distribution of pores depend on the nature of the raw material itself and the alkali used (LiOH, NaOH and KOH), as well as its content in the original mixture; the activating ability of hydroxides decreases in the order $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ [18]. Phosphoric acid leads to the expansion of micro- and mesopores in activated carbon [19, 20, 21, 23].

As a rule, acid treatment leads to an increase in the number of acid groups, removes mineral elements and improves the hydrophilicity of the surface, which will have greater access to the aqueous phase [24, 25].

Adsorption of SO_2 on the surface of activated carbon.

When studying SO_2 adsorption by AC, the researchers took into account such parameters as porosity, chemical composition of the surface, acid-base properties and ash content; the products of surface reactions were analyzed from the point of view of removal efficiency and the possibility of regeneration [26–31].

There is an optimal pore size (approximately 7 Å) at which the adsorption of SO_2 [32] and its oxidation to SO_3 [33] are favorable. Although in such pores, the absorption potential is not maximal ($\sigma_{\text{SO}_2} = 4.29 \text{ E}$ [34]), a high capacity is achieved due to the adsorption of SO_2 and SO_3 with the subsequent formation of H_2SO_4 [31]. In such pores, SO_2 together with H_2O can statistically cover the walls of pores, forming a monolayer. This makes oxidation and reaction with co-adsorbed water molecules possible. It should be noted that H_2SO_4 at 25 °C has a higher density ($\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.83 \text{ g/cm}^3$) than liquid SO_2 ($\rho_{\text{SO}_2} =$

1.27 g/cm^3), but a lower density than that of SO_3 ($\rho_{\text{SO}_3} = 1,93 \text{ g/cm}^3$). In addition, its boiling point is about 330 °C, which is much higher than that of SO_2 (-10 °C) and SO_3 (45 °C) [35]. Given the above, the amount of H_2SO_4 physically adsorbed from the vapor phase should be greater than the amount of SO_2 and/or SO_3 under the same conditions (pressure and temperature). It follows that the order of decreasing physical adsorption "capacity" should be as follows: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{SO}_3 > \text{SO}_2$. If the pore size is too small, water molecules cannot be co-adsorbed near SO_2 , preventing the formation of sulfuric acid. Apparently, as in the case of hydrogen sulfide adsorption [36], the uniform distribution of micropores affects the dispersion of active sites, where SO_2 can be oxidized to SO_3 , which is then converted to H_2SO_4 , which is adsorbed until all pores are filled. Increasing the pore size decreases the degree of $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ conversion and thus the total amount of SO_2 retained by the AC sample. According to [37], the adsorption capacity of AC fibers for SO_2 is inversely proportional to the size and volume of pores.

Adsorbent-adsorbate interactions on the AC surface are very complex, as they include a wide range of physical and chemical properties of the adsorbent, and sometimes there are significant uncertainties regarding individual adsorption mechanisms [38]. Sulfur (IV) oxide is absorbed by AC with two adsorption energies: ~50 kJ/mol, ~80 kJ/mol; according to [27, 33, 39–43], the first is associated with the interaction of SO_2 and free sites on the surface due to "van der Waals forces" and corresponds to weak "physical" adsorption, and the second corresponds to chemisorption, which is enhanced in the presence of oxygen. However, the energy of formation of van der Waals

complexes is 20–40 kJ/mol [44]. The first energy can also correspond to the energy of formation of an "average" hydrogen bond ($\Delta H = 17\text{--}63$ kJ/mol [45, 46]); directionality, not energy, is the defining feature of a hydrogen bond, which is one type of chemical interaction [47]. In addition to porosity, the acid-base properties of the surface are also an important factor that increases SO_2 adsorption [26–28, 30, 39, 40]. Surface functional groups play the role of active centers and predominate in SO_2 chemisorption [26, 27, 43]. Functional groups have a great influence on SO_2 adsorption and oxidation [40, 48, 49]. Currently, the experimental study of this effect was carried out by impregnating AC or raw materials for its production with aqueous solutions of HNO_3 [27, 29, 50–53], H_3PO_4 [53, 54], KOH [29, 33, 54–57], NaOH [39, 51, 58]); modification or activation by high-temperature gas or steam: CO_2 [33, 54], H_2O [33], etc.

Effect of chemical activator on AC properties.

Surface groups of pyrone and pyrone-like nature or centers having Lewis basicity are responsible for the adsorption of sulfur (IV) oxide with an energy of ~ 50 kJ/mol [39, 48]. Increasing the basic nature of carbon through the inclusion of basic forms of nitrogen turned out to be a positive factor affecting the adsorption of SO_2 and its oxidation to sulfuric acid [31, 59–64]. Obviously, the above-mentioned first adsorption energy (~ 50 kJ/mol) in this case is determined not only by van der Waals interactions (dipole-dipole interactions and dispersion forces), but also by π -dative $\text{S}\leftarrow\text{N}$ or $\text{S}\leftarrow\text{O}$ bonding ($\Delta H_{\text{S}\leftarrow\text{N}} = 20\text{--}90$ kJ/mol; $\Delta H_{\text{S}\leftarrow\text{O}} = 10\text{--}55$ kJ/mol [65]) with the formation of charge transfer complexes with Lewis bases and H-bonding, similarly to [65].

In the process of obtaining AC, the authors of [62, 66] carried out N-doping of various carbon raw materials (sub-bituminous coal, lignite; AC fabric based on viscose) by activation with steam enriched with ammonia or its derivatives ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2NNH_2 , NH_2OH , $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$; this leads to the formation of various N-containing groups (amides, imides, lactams, nitriles, pyrroles, pyridines, etc.) – Lewis basic centers, which favors $\text{S}\leftarrow\text{O}$ and $\text{S}\leftarrow\text{N}$ bonding, similarly to [65]. AC with a high N content was obtained [31] by the carbonization of macroporous vinyl pyridine polymers, which are themselves chemisorbents of acid gases, in particular SO_2 [67].

The authors of [43] indicate an increase in SO_2 adsorption efficiency as a result of the N-doping of the carbon surface due to increased physical adsorption. For a pristine carbon surface after N-doping, SO_2 physical adsorption mainly occurs on the basal plane through van der Waals (similarly to [68, 69]) or π -dative interactions (similarly to [65, 70]). N-doping redistributes electrons on carbon surfaces, thereby changing not only the intensity but also the types of interactions involved; quaternary N atoms contribute to SO_2 adsorption, mainly due to the enhancement of "van der Waals" interactions between the basal plane and SO_2 [43]. The improvement of SO_2 adsorption by pyridine and pyrrole compounds corresponds to enhanced electrostatic interactions in the edge regions. These results show that N-doping can increase SO_2 adsorption efficiency by facilitating not only van der Waals and electrostatic interactions [43], but also mainly $\text{S}\leftarrow\text{N}$ bonding.

The oxygen-containing functional groups on the AC surface include carboxyl, phenolic, quinone, lactone, carboxyanhydride groups,

cyclic peroxide, etc. [71]. According to the data of X-ray photoelectron spectroscopy [72], when sulfur (IV) oxide is absorbed, the relative content of the carbonyl (C=O) group, which exists mainly in the form of quinone and chromene on the AC surface [73], decreases, and that of the C–O (hydroxyl and ether [74]) group increases. The effect of ketone C=O groups on desulfurization activity was confirmed by passivation with phenylhydrazide [75]; they are the internal active centers of the desulfurization reaction on carbon materials. The centers of "physical" sorption can also be carboxyl or hydroxyl groups [31]. A small part of SO₂ can also react with OH groups to form hydrosulfite anions (as a chemisorption form) [42]; when SO₂ interacts with the C=C bond, 1,3,2-dioxathiolane and/or 1,2-oxathiethene-2-oxide are formed, which decompose with the formation of CO₂ and an intermediate episulfide [76]. There are data [30, 39] that oxygen present in the system can negatively affect the amount of adsorbed SO₂. This is due to its ability to react with the carbon matrix, its oxidation and, as a result, the reduction of the surface area [37, 77]. On the other hand, during SO₂ adsorption in the absence of water, oxygen functional groups significantly improve adsorption characteristics, which, according to [37], is due to surface reactions of quinones with SO₂ and water with the formation of diol and sulfuric acid. According to [33], removing oxygen from the surface forms new high-energy SO₂ adsorption/oxidation centers. Surface acid groups are a catalyst for SO₂ oxidation [27]; the adsorption capacity of AC for SO₂ is inversely proportional to the amount of O₂ adsorbed on its surface [29].

The reactivity of AC depends on the balance between the content and type of oxygen func-

tional groups and the surface area [78]. The authors of [31, 33] found that pyridine functional groups, which are located at the edges of graphene layers, significantly increase the amount of SO₂ adsorbed and converted into sulfuric acid, especially when the groups are located in pores with a size of 7–8 Å. The only negative point of this mechanism is a strong adsorption of H₂SO₄ and, as a result, difficulties in the regeneration of adsorbents [27].

The chemical nature of the activated carbon surface can be changed by oxidation treatment. After treatment with nitric acid, the total concentration of surface oxygen increases, the concentration of basic surface groups decreases significantly, and the content of acid groups significantly increases, which improves both the extraction of the formed sulfuric acid and the adsorption capacity for SO₂ and its oxidation [27].

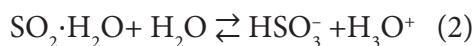
The oxidation of SO₂ to H₂SO₄ (sulfates) on catalysts takes place via the Eli-Riedil (ER) [79–81], Langmuir-Hinshelwood (LH) [81, 82] or Mars-van Krevelen (MvK) [81] mechanisms: the LH and ER mechanisms account for the oxidation of SO₂ (adsorbed or from the gas phase) through surface-activated molecular oxygen, while the MvK mechanism is closely related to surface O lattices that generate atomic oxygen vacancies during the formation of SO₃ and H₂SO₄. Since the co-adsorption of SO₂ and O₂ on carbon catalysts has a large adsorption energy (–1.03 eV) compared to the individual adsorption of SO₂ (–0.45 eV) or O₂, then, according to [75], the oxidation of SO₂ on carbon materials is more likely to occur by the LH mechanism, compared to the ER mechanism. According to the data given in the review [83], when SO₂ is absorbed from a gas mixture (SO₂ : O₂ = 2 : 1), the catalytic ac-

tivity of adsorbents decreases in the following order:



The acidic and alkaline modifications of AC (by impregnating it with 1 M solutions of HNO_3 and KOH , respectively, at 70 °C) affect the concentration of functional groups on the surface of AC: they reduce the relative content of C–H, but increase the share of the functional groups C–O, C=O and O=C–O; and the former modification has a stronger effect than the latter one [84]. The BET specific surface area and the total pore volume of acid-modified AC were decreased, and those of alkali-modified AC were increased.

In the presence of air moisture, sulfur (IV) oxide on the AC surface forms a hydrate (reaction 1), which subsequently dissociates (reaction 2), which contributes to an increase in the acidity of the AC surface:



Methods of obtaining IACM.

For the preparation of IACM, activated carbon of the required quality for a specific application is impregnated with solutions of inorganic and organic compounds (acids, bases, salts, etc.; see the table), which after drying or other stages of further treatment remain on the inner surface of activated carbon [3, 85, 86]. AC impregnation is carried out by soaking [14, 87–90], spraying [6], sublimation using a fluidized bed adsorption column [13, 14]. Impregnation is carried out:

– with some volume of the impregnating solution, which occupies a certain portion of the total volume of AC pores ($V_{\text{р-гв}}/V_{\text{пор}}$) [91, 92];

– by the initial moisture content method (capillary impregnation, dry impregnation) – limiting the volume of the solution only to fill the volume of pores (it is determined at what volume of the solution for the impregnation of a water-soluble compound, AC particles begin to adhere to each other or to the walls of the vessel for impregnation even after several minutes of mixing after adding the solution) [12–14, 87, 93–98];

– by the method of ultrasonic impregnation [36, 55, 99, 100];

– by the method of mechanical mixing [87, 100];

– by the spraying method [5] (AC is sprayed in a rotating chamber or in a fluidized bed under certain conditions);

– by the high-pressure impregnation method [100];

– by the hydrothermal sol-gel method [34].

In some cases, impregnated reagents are present in the form of hydroxides, carbonates, chromates or nitrates, which are subjected to heat treatment at higher temperatures (150–400 °C) to decompose the above anions. An even impregnation distribution on the inner surface of AC is important. Blocking of micro- and mesopores (responsible for physical adsorption) should be avoided in order that the impregnating chemical reagent remains accessible for adsorbates [5, 6].

AC impregnation partially blocks the porosity, but in turn makes AC more capable of chemisorption, which is necessary to capture some low-molecular-weight volatile pollutants [3]. Chemisorption is more selective than physical adsorption, where the size of molecules is critical for an efficient capture process. During chemisorption, certain chemical bonds are formed between the surface of activated

carbon and the adsorbed compound, so the choice of impregnating reagents depends on the field of application. The main technological requirement to the obtained fibrous IACMs for respiratory purposes is that after drying they remain elastic for the construction of filter elements [101].

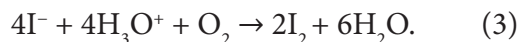
Adsorption of SO₂ on the surface of impregnated activated carbon.

According to the data given in the table, chemisorbents of SO₂ can be AC impregnated with alkaline reagents (NaOH, KOH, K₂CO₃, ammonia, organic amines, etc.); oxidants (KMnO₄, KClO₃); ionic liquids (ILs); salts, oxides and hydroxides of transition metals (V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Mo, etc.). The protective properties against SO₂, such as dynamic activity (DA, mg of SO₂/g), of IACM samples are affected by the physicochemical characteristics of the carrier (AC), the nature of the applied reagents, impregnation and experimental conditions.

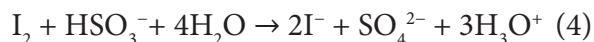
Microporous AC obtained by mixing anthracite with KOH or NaOH was distinguished by a large surface area, which makes it a promising sorbent for SO₂ capture [55]. In addition, the products of desulfurization are alkali metal sulfates (K₂SO₄, Na₂SO₄, etc.) applied to AC, which can be used as soil conditioners or prolonged fertilizers, eliminating the need for sorbent regeneration [32].

However, the impregnation of AC based on coal dust with aqueous NaOH solutions destroys the strength of the porous structure and causes its collapse during the adsorption process, thereby reducing the number of micropores and the specific surface area of the carrier and does not contribute to the adsorption of SO₂ by AC-NaOH samples [49]. According to X-ray photoelectron spectro-

scopy [40], pyridine and pyrrole fragments are present on the surface of AC-NH₃ samples obtained by impregnating AC fibers with aqueous solutions of NH₃ (for 40 hours) followed by drying at 100 °C, which causes its increased alkalinity and enhances catalytic sulfoxidation. The authors of [102, 103] obtained chemisorbents of SO₂ with prolonged action by impregnating AC with aqueous solutions of potassium iodide. According to the results of experimental studies by the authors of this review, the formation of molecular iodine (reaction 3) was observed on the surface of AC-KI based on the activated carbon fibers of the "Karbon-β-Aktiv" material, in contrast to lavsan fibers [104, 105], which is obviously due to the presence of acid groups on the surface of the former:



Thus, iodine formed on a carbon base has a promoting effect due to hydrolytic oxidation (reaction 4), improving protective characteristics, similarly to [105].



According to [102], increasing the potassium iodide content of AC-KI to 16% improves its protective properties against SO₂ (τ_{pa}(SO₂)) according to equation (5); then when ωKI increases to 22%, this characteristic approaches an almost horizontal asymptote, after which it sharply decreases. This indicates that at high contents, KI (like K₂CO₃ [5], 1,8-diazobicyclooctane (DABCO) [106], triethanolammonium citrate (1:3) [107]) aggregates and/or blocks AC pores, which limits the accessibility of I₂ for SO₂. Along with this, increasing the KI content lowers the sorption capacity of KI with respect to C₆H₆ according to equation (6):

Characteristics of IACMs – chemisorbents of SO₂.

Raw material	Impregnation conditions				Experimental conditions				
	Modifier				SO ₂ concentration in the gas-air mixture	T, K	mg of SO ₂ /g DA,	References	
	Chemical formula		Content, wt %						
	In the solution	On the surface	In the solution	On the surface					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ACP	NaOH	NaOH			473	3000 ppm	298	151	[39]
ACP	NaOH	NaOH	0,1 M		323	600 ppm	343		[49]
GAC	KOH	KOH		14,29	368	1007 ppm	403	47,6	[93]
GAC	KOH					5 ppm	298	18,4	[96]
GAC	KOH	KOH		10		5 ppm	298	12	[123]
GAC	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	1,7–22,0			15000 ppm 1000 ppm			[87]
ACFs	KMnO ₄	KMnO ₄	6	43,3		50 ppm	293	76	[124]
ACFs	KClO ₃	KClO ₃		22		50 ppm	293	39	[124]
ACFs	NH ₃ ·H ₂ O		13		373	300–1500 ppm	343	77	[125]
ACFs	NH ₃ ·H ₂ O					2000 ppm	303	28,3	[126]
ABC	MDEA		10				393	156,2	[118]
ACG	DABCO		9–12			50 ppm	443	220	[106]
ACG	DABCO			6,49	368	57 ppm	298	374	[114]
ACG	[C2mim][Ac]		20			5 ppm	298	12,6	[96]
ACG	[C2mim][Ac]		50			5 ppm	298	~19	[96]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ACG	[C2mim][Ac]		70			5 ppm	298	~28	[96]
ACG	[C2mim][Ac]		86	36		5 ppm	298	54,8	[96]
ACG	[C2mim][Ac]			30		5 ppm	298	26	[123]
AC	[TEAH] ₃ [Cit]			20	293		298	0,256	[107]
AC	[TEAH][Lact]			20	293		298	0,230	[107]
ACP		V(OH) ₅			373	200 ppm	298	0,803	[127]
		Mn(OH) ₂			373	200 ppm	298	0,339	[127]
		Cu(OH) ₂			373	200 ppm	298	0,436	[127]
GAC	CrO ₃			14,33		50 ppm	443	229	[106]
	CuCO ₃			35,82					
	NH ₄ HCO ₃			14,33					
	AgNO ₃			5,73					
	DABCO			1,15					
	Cu(NO ₃) ₂	CuO				50 ppm		448	[14]
GAC	AgNO ₃	Ag							
	Zn(NO ₃) ₂	ZnO							
	Na ₂ MoO ₄	MoO							
	DABCO	DABCO		9,09	363				

*ACP – activated carbon powder; ACFs – activated carbon fibers; ABC – activated biochar;
GAC – granulated activated carbon.

$$\tau_{\text{pa}}(\text{SO}_2) = -11,787 + 17,739 \cdot \omega_{\text{KI}},$$

$$R^2 = 0,9876; n = 12, \quad (5)$$

$$\tau_{\text{pa}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 380,36 - 87,78 \cdot \omega_{\text{KI}},$$

$$R^2 = 0,9617; n = 12. \quad (6)$$

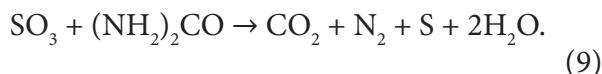
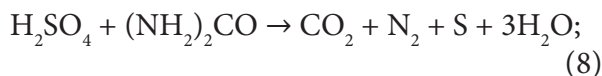
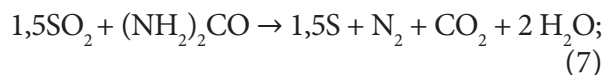
where $\tau_{\text{pa}}(\text{SO}_2)$ is the time of the protective action against SO_2 (min) at $\text{CSO}_2 = 150 \text{ mg/m}^3$, a relative humidity of the GAM of 90-95%, a flow rate of the GAM of 2.0 cm/s; $\tau_{\text{pa}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ is the time of protective action against C_6H_6 (min) at $\text{C}_6\text{H}_6 = 500 \text{ mg/m}^3$, a relative humidity of the GAM of 90-95%, a flow rate of the GAM of 2.0 cm/s; ω_{KI} is the mass fraction of KI, %.

The addition of a water-repellent additive (polytetrafluoroethylene) to AC-KI leads to the fact that the formed H_2SO_4 is continuously released from the surface of AC-KI [102]. However, AC-KI has disadvantages due to the carrying away of molecular I_2 from the surface with the air flow.

To remove acidic gaseous pollutants, IAC materials based on impregnating solutions of N-containing organic bases are used: monoethanolamine (MEA) [108-111], diethanolamine (DEA) [109, 110, 112], triethanolamine (TEA) [113], DABCO [14, 106, 112, 114-116], N-methyldiethanolamine (MDEA) [118], piperazine [111], etc., similarly to [119, 120]. IACs based on N-containing organic bases are also widely used for the sanitary removal of formaldehyde from the air [121]. As is known [122], ethanolamines and aminoguanidine are inhibitors of $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ sulfoxidation. However, no information was found in the literature about the effect of AC impregnation with the listed compounds on the course of the above reaction on the AC surface.

During the chemisorption of sulfur (IV) oxide by carbamide-impregnated AC in the pre-

sence of oxygen and water vapor, the following reduction reactions are possible:



A special place in gas purification is occupied by IACs based on ionic liquids; in this case, impregnating solutions are prepared using nonaqueous solvents (methanol, ethanol) [96, 107, 123].

Based on data from thermogravimetric, IR and ^1H NMR spectroscopic studies, it was established [96] that IAC based on 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ac}]$; EMA) absorbs SO_2 through physical and chemical sorption. AC-EMA has a breakthrough absorption capacity for SO_2 that is 26 times and more greater than that of AC samples impregnated with other salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium (lactate, methyl sulfate and hydrosulfate), 1-butyl-3-methylimidazolium (hydrosulfate and tetrafluoroborate), 1-hexyl-3-methylimidazolium (bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate) and 1-allyl-3-methylimidazolium (chloride).

The chemisorption of SO_2 by the ionic liquid $[\text{C2mim}][\text{Ac}]$ on the AC surface occurs as a result of displacement of acetate anions by sulfate and sulfite anions [123]. Since hydrosulfate ($\text{pK}_b = 17.0$ [128]) and hydrosulfite ($\text{pK}_b = 12.9$ [128]) are weaker bases than the acetate ion ($\text{pK}_b = 9.24$ [128]), in the presence of two acids (H_2SO_4 and $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), CH_3COO^- is protonated and replaced by

HSO_4^- and H_2O_3^- anions, which leads to the formation of CH_3COOH , $[\text{C2mim}][\text{HSO}_4]$ and $[\text{C2mim}][\text{HSO}_3]$. Chemisorbed forms of SO_2 in the AC- $[\text{C2mim}][\text{Ac}]$ sorbent can be AC- $[\text{C2mim}][\text{HSO}_4]$, AC- $[\text{C2mim}][\text{HSO}_3]$, H_2SO_4 and $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

It should be noted that most researchers, in contrast to [96, 105, 122, 129], do not pay due attention to the influence of water on the processes of SO_2 capture by both AC and IAC. The authors of [96] found that increasing the moisture content (from 50 to 80%) of purified air increases the protective characteristics of AC-EMA samples against SO_2 , which indicates the predominance of chemical sorption over physical sorption in this case. Impregnation of the AC surface with IL: with ammonium citrate and triethanolamine lactate ($3\text{TEA} \cdot \text{H}_3\text{Cit}$ and $\text{TEA} \cdot \text{HLact}$, respectively) leads to an increase in their SO_2 absorption capacity from 3.34 and 1.29 mol SO_2 /mol IL (for $[\text{TEAH}]_3[\text{Cit}]$ and $[\text{TEAH}][\text{Lact}]$) to 6.60 and 1.95 mol SO_2 /mol IL (for samples of AC- $[\text{TEAH}]_3[\text{Cit}]$ and AC- $[\text{TEAH}][\text{Lact}]$) [107]. When impregnating with IL, thin films are formed on the AC surface, and the functional centers of AC are thereby exposed, which increases their reactivity towards SO_2 . The issue of the chemisorption of sulfur (IV) oxide with IAC samples based on d-metals has been discussed in detail in research papers [6, 114, 130] and reviews [131, 132], which deserves special attention.

CONCLUSIONS. ACs are used as adsorbents and catalyst carriers to remove toxic and irritating gases and vapors from the air. In order to increase the chemisorption capacity of AC for chemically hazardous substances of inhalation action and acidic and basic nature, their impregnation with various reagents should be carried out. Chemisorbents of SO_2 can be ACs impregnated with alkaline reagents, oxidants, ILs, as well as salts, oxides and hydroxides of transition metals. The protective properties of IACM samples against SO_2 are influenced by the physical and chemical characteristics of the carrier (AC), the chemical nature of the applied reagents, the impregnation and experimental conditions. In this regard, IACMs based on impregnating solutions of N-containing organic bases are promising, however, due attention to this issue has not been given by researchers. No data on SO_2 sulfoxidation on the surface of the above chemisorbents were found in the literature. In our opinion, the influence of moisture on the chemisorption of SO_2 by IACM samples has been little investigated.



ACKNOWLEDGMENT. The work was carried out within the framework of the state budget topic "Scientific principles of the design and bringing to a commercial level of the pilot-scale production of light dual-purpose respirators", state registration number: 0122U000864.

ІМПРЕГНОВАНІ АКТИВОВАНІ ВУГІЛЬНІ МАТЕРІАЛИ РЕСПІРАТОРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ І ХЕМОСОРБЦІЯ ДІОКСИДУ СІРКИ

**Р. Е. Хома^{1,2*}, С. В. Водзінський^{1,2},
Д. Г. Клімов^{1,3}**

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса 65082, Україна;

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна; ³Дніпровський технологічний університет, просп. Дмитра Яворницького, 19, Дніпро 49005, Україна

*e-mail: rek@onu.edu.ua

Огляд присвячено використанню імпрегнованих активованих вугільних матеріалів як хемосорбентів оксиду сірки (IV). Розглянуто загальні способи отримання звичайного активованого вугілля, підготовки сировини, її хімічної активації лугами та кислотами з наступним термообробленням (карбонізацією) в інертному середовищі або за присутності газоподібного окислювача, роль у цьому процесі кислотно-основних та окисно-відновних каталізаторів.

Вплив на особливості адсорбції оксиду сірки (IV) хімічного складу поверхні активованого вугілля, присутності функціональних груп, їхніх кислотно-основних властивостей, а також продуктів поверхневих реакцій проаналізовано з точки зору ефективності видалення та можливості регенерації SO₂. Важливу роль у цих процесах відіграють розмір пор, можливість співадсорбції води, присутність окислювача. Обговорено природу взаємодій адсорбент – адсорбат на поверхні активованого вугілля, їхню енер-

гію, зокрема внесок так званої «фізичної» адсорбції, ван-дер-ваальсових сил, водневого зв'язку, вплив поверхневих функціональних груп. Активація вугільної сировини азотомісними сполуками призводить до N-легування поверхні, що підвищує ефективність адсорбції SO₂, полегшуючи не лише ван-дер-ваальсові та електростатичні взаємодії, а й S←N зв'язування. Обговорено також вплив на адсорбцію SO₂ кисню та кисеньовмісних функціональних груп.

Для отримання імпрегнованого активованого вугілля для поглинання SO₂ вихідне активоване вугілля потрібної якості просочують розчинами неорганічних та органічних сполук, які після сушіння залишаються на внутрішній поверхні активованого вугілля. Імпрегнування блокує частину пористості активованого вугілля, але робить його більш здатним до хімічної адсорбції. Хемосорбція, за якої утворюються певні хімічні зв'язки між поверхнею активованого вугілля і сполукою, що адсорбується, є більш селективною, ніж фізична адсорбція, де розмір молекул має вирішальне значення для ефективного процесу вловлювання. Можна відмітити, що на відміну від неорганічних лугів, які псують пористу структуру активованого вугілля, оброблення розчином аміаку або органічних N-вмісних основ сприяє поглинанню SO₂. Особливе місце у газоочищенні займає активоване вугілля, імпрегноване іонними рідинами, при просочуванні якими використовують неводні розчинники. Окреме питання хемосорбції оксиду сірки (IV) зразками імпрегнованого активованого вугілля на основі d-металів буде детально розглянуто далі.

Ключові слова: імпрегновані активовані вугільні матеріали, діоксид сірки, фізична адсорбція, хемосорбція.

REFERENCES

1. National State of the Environment Report of Ukraine in 2018. Kyiv, Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine, LAT & K. 2019. P. 184. (*In Ukrainian*).
2. Munteanu V., Vlad M., Balint L. Experimental Model for Pollutants Monitoring into the Coke-Chemical Plant. The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science. 2009. **32**(2): 106–111.
3. National State of the Environment Report of Ukraine in 2014. Kyiv, Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine, LAT & K. 2015. P. 226. (*In Ukrainian*).
4. Zbykovskyy Y., Shvets I. Investigation for a Sustainable Use of Fossil Coal Through the Dynamics of Interaction of Smokeless Solid Fuel with Oxygen and the Possibilities of Its Practical Application. In: Boichenko S., Yakovlieva A., Zaporozhets O., Karakoc T.H., Shkilniuk I. (eds) Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport. Sustainable Aviation. Springer, Cham. 2022. P. 167–186. doi: 10.1007/978-3-031-06577-4_9
5. Henning K.-D., Kienle H. Activated Carbon. In book Industrial Carbon and Graphite Materials. Ed. Jäger H., Frohs W. Vol. I: Raw Materials, Production and Applications, I. Weinheim: Wiley. 2021. P. 491–531. doi: 10.1002/9783527674046.ch9
6. Kiani S.S., Farooq A., Ahmad M., Irfan N., Nawaz M., Irshad M.A. Impregnation on activated carbon for removal of chemical warfare agents (CWAs) and radioactive content. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. **28**: 60477–60494. doi: 10.1007/s11356-021-15973-1
7. Kulyukhin S.A. Fundamental and applied aspects of the chemistry of radioactive iodine in gas and aqueous media. *Russ. Chem. Rev.* 2012. **81**(10): 960–982. doi:10.1070/RC2012v081n10ABEH004269
8. Lebedev S.M., Obruchikov A.V., Rastunov L.N. Determination of the sorption capacity index of Busofit T-040 brand material impregnated with barium iodide-diazobicyclooctane. *Adv. Chem. Chem. Technol.* 2010. **24**(7): 36–39. (*In Russian*)
9. Ho K., Chun H., Lee H.C., Lee Y., Lee S., Jung H., Han B., Lee C.-H. Design of highly efficient adsorbents for removal of gaseous methyl iodide using tertiary amine-impregnated activated carbon: Integrated experimental and first-principles approach. *Chem. Eng. J.* 2019. **373**: 1003–1011. doi: 10.1016/j.cej.2019.05.115
10. Ho K., Park D., Park M.-K., Lee C.-H. Adsorption mechanism of methyl iodide by triethylenediamine and quinuclidine-impregnated activated carbons at extremely low pressures. *Chem. Eng. J.* 2020. **396**: 125215. doi: 10.1016/j.cej.2020.125215
11. Varshney M., Sharma S.P., Sathe M. Polyaniline impregnated activated carbon fabric: Adsorption and protection studies against nerve agent sarin. *J. Indian Chem. Soc.* 2022. **99**(11): 100748. doi: 10.1016/j.jics.2022.100748
12. Jha M.K., Joshi S., Sharma R.K., Kim A.A., Pant B., Park M., Pant H.R. Surface Modified Activated Carbons: Sustainable Bio-Based Materials for Environmental Remediation. *Nanomater.* 2021. **11**(11): 3140. doi: 10.3390/nano11113140
13. Bousba D., Sobhi C., Zouaoui A., Bouasla S. Synthesis of activated carbon sand their application in the synthesis of monometallic and bimetallic supported catalysts. *Alger. J. Signals Syst.* 2020. **5**(4): 190–196. doi: 10.51485/ajss.v5i4.116
14. Kiani S.S., Faiz Y., Farooq A., Ahmad M., Irfan N., Nawaz M., Bibi S. Synthesis and adsorption behavior of activated carbon impregnated with ASZM-TEDA for purification of contaminated air. *Diamond Relat. Mater.* 2020. **108**: 107916. doi: 10.1016/j.diamond.2020.107916
15. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Chesnokov

- N.V., Miloshenko T.P., Safonova L.V., Veprikova E.V., Zhizhaev A.M., Pavlenko N.I. Obtaining the Porous Carbon Materials through High-Speed Heating and Preliminary Chemical Modification of Anthracites. *Chem. Sustainable Dev.* 2005. (4): 521–529. (In Russian)
16. Mikova N.M., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of High Porous Carbons Prepared by the Alkaline Activation of Anthracites. *J. Siberian Federal University. Chem.* 2009. 2(1): 3–10.
17. Sych N.V., Strelko V.V., Tsyba N.N., Puziy A.M. Effect of phosphoric acid on the development of a porous structure of carbons obtained by chemical activation of corn cobs. *Rep. National Academy Sci. Ukr.* 2009. (7): 144–148.
18. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N. Synthesis of Carbon Sorbents by Chemical Modification of Fossil Coals and Plant Biomass. *J. Siberian Federal Univ. Chem.* 2014. 7(1): 42–53. (In Russian)
19. Sadighzadeh A., Azimzadeh Asiabi P., Bavand A., Hamidi A.A., Ghoranneviss M., Salar Elahi A. Carbonization, Impregnation and Activation Synthesis for Sulfur Dioxide Adsorbent Capacity of Carbon. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2015. 25: 1542–1546.
doi: 10.1007/s10904-015-0273-7
20. Heidarinejad Z., Dehghani M.H., Heidari M., Javedan G., Ali I., Sillanpää M. *Methods for preparation and activation of activated carbon: a review.* *Env. Chem. Lett.* 2020. 18(2): 393–415.
doi: 10.1007/s10311-019-00955-0
21. Sinha P., Banerjee S., Kar K.K. Characteristics of Activated Carbon. In: Kar K. (eds.) *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I. Springer Series in Materials Science.* 2020. 300. Springer, Cham. P. 125–154.
doi: 10.1007/978-3-030-43009-2_4
22. Yang I., Jung M., Kim M.-S., Choia D., Jung J.C. Physical and chemical activation mechanisms of carbon materials based on the microdomain model. *J. Mol. Chem.* 2021. 9(15): 9815–9825.
doi: 10.1039/D1TA00765C
23. Demiral İ., Şamdan C.A. Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4 . *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. A Appl. Sci. Eng.* 2016. 17(1): 125–138.
doi: 10.18038/btda.64281
24. De Yuso A.M., Rubio B., Izquierdo M.T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Process Technol.* 2014. 119: 74–80.
doi: 10.1016/j.fuproc.2013.10.024
25. Abdelnaeim M.Y., El Sherif I.Y., Attia A.A., Fathy N.A., ElShahat M.F. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu (II) and Cd (II). *Int. J. Miner. Process.* 2016. 157: 80–88.
doi: 10.1016/j.minpro.2016.09.013
26. Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Utrera-Hidalgo E., Rivera-Utrilla J. Activated carbons as adsorbents of sulfur dioxide in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity. *Langmuir.* 1993. 9(5): 1378–1383.
doi: 10.1021/la00029a035
27. Lisovskii A., Semiat R., Aharoni C. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: I. Effect of the treatment on adsorption of SO_2 and extractability of the acid formed. *Carbon.* 1997. 35(10–11): 1639–1643.
doi: 10.1016/s0008-6223(97)00129-2
28. Lisovskii A., Shter G.E., Semiat R., Aharoni C. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties. *Carbon.* 1997. 35(10–11): 1645–1648.
doi: 10.1016/s0008-6223(97)00122-x
29. Lizzio A.A., DeBarr J.A. Mechanism of SO_2 Removal by Carbon. *Energy Fuels.* 1997. 11(2): 284–291.
doi: 10.1021/ef960197+
30. Davini P. SO_2 adsorption by activated carbons with various burnoff s obtained from bitumi-

- nous coal. *Carbon*. 2001. **39**(9): 1387–1393. doi: 10.1016/s0008-6223(00)00258-x
31. Bagreev A., Bashkova S., Bandosz T.J. Adsorption of SO₂ on Activated Carbons: The Effect of Nitrogen Functionality and Pore Sizes. *Langmuir*. 2002. **18**(4): 1257–1264. doi: 10.1021/la011320e
 32. Sun F., Gao J., Zhu Y., Chen G., Wu S., Qin Y. Adsorption of SO₂ by typical carbonaceous material: a comparative study of carbon nanotubes and activated carbons. *Adsorption*. 2013. **19**(5): 959–966. doi: 10.1007/s10450-013-9504-9
 33. Raymundo-Piñero E., Cazola-Amorós D., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano A. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step. *Carbon*. 2000. **38**(3): 335–344. doi: 10.1016/s0008-6223(99)00109-8
 34. Wang Z.M., Kaneko K.J. Effect of Pore Width on Micropore Filling Mechanism of SO₂ in Carbon Micropores. *Phys. Chem. B*. 1998. **102**(16): 2863–2868. doi: 10.1021/jp973270l
 35. Handbook of Chemistry and Physics. 95th ed. Ed. By Weast R.C. RC Press: Boca Raton, FL, 2014. 2666 p.
 36. Adib F., Bagreev A., Bandosz T.J. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons. *Langmuir*. 2000. **16**(4): 1980–1986. doi: 10.1021/la990926o
 37. Daley M.A., Mangun C.L., DeBarr J.A., Riha S., Lizzio A.A., Donnals G.L., Economy J. Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFS). *Carbon*. 1997. **35**(3): 411–417. doi: 10.1016/s0008-6223(97)89612-1
 38. Peluso A., Gargiulo N., Aprea P., Pepe F., Caputo D. Nanoporous Materials as H₂S Adsorbents for Biogas Purification: a Review. *Sep. Purif. Rev.* 2018. **48**(1): 1–12. doi: 10.1080/15422119.2018.1476978
 39. Davini P. Adsorption and desorption of SO₂ on active carbon: the effect of surface basic groups. *Carbon*. 1990. **28**(4): 565–571. doi: 10.1016/0008-6223(90)90054-3
 40. Anurov S.A. Physicochemical aspects of the adsorption of sulfur dioxide by carbon adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 1996. **65**(8): 663–676. doi: 10.1070/RC1996v065n08ABEH000221
 41. Presto A.A., Granite E.J. Impact of Sulfur Oxides on Mercury Capture by Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2007. **41**(18): 6579–6584. doi: 10.1021/es0708316
 42. Lequin S., Karbowski T., Brachais L., Chasagne D., Bellat J.-P. Adsorption equilibria of sulphur dioxide on cork. *Am. J. Enol. Viticult.* 2009. **60**(2): 138–144. doi: 10.5344/ajev.2009.60.2.138
 43. Qu Z., Sun F., Liu X., Gao J., Qie Z., Zhao G. The effect of nitrogen-containing functional groups on SO₂ adsorption on carbon surface: Enhanced physical adsorption interactions. *Surf. Sci.* 2018. **677**: 78–82. doi: 10.1016/j.susc.2018.05.019
 44. Young N.A. Main Group Coordination Chemistry at Low Temperatures: A Review of Matrix Isolated Group 12 to Group 18 Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2013. **257**(5-6): 956–1010. doi: 10.1016/j.ccr.2012.10.013
 45. Desiraju G.R., Steiner T. The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. Oxford Univ. Press, Oxford. 2001. 507 p.
 46. MacLeod J.M., Rosei F. 3.02 - Directed Assembly of Nanostructures. In *Comprehensive Nanoscience and Techn.* 2011. **3**: 13–68. doi: 10.1016/B978-0-12-374396-1.00098-2
 47. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Hydrogen Bonding: A Critical Survey. In *Defining the Hydrogen Bond: an Account. Pure and Applied Chem.* 2011. **83**. doi: 10.1515/iupac.83.0502
 48. Davini P. Influence of surface properties and iron addition on the SO₂ adsorption capaci-

- ty of activated carbons. *Carbon*. 2002. **40**(5): 729–734.
doi: 10.1016/S0008-6223(01)00161-0
49. Zhang S., Wang L., Zhang Y., Cao F., Sun Q., Ren X., Wennersten R. Effect of hydroxyl functional groups on SO₂ adsorption by activated carbon. *J. Env. Chem. Eng.* 2022. **10**(6): 108727.
doi: 10.1016/j.jece.2022.108727
50. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers. *Carbon*. 2001. **39**(12): 1803–1808.
doi: 10.1016/S0008-6223(00)00320-1
51. Shim J.-W., Park S.-J., Ryu S.-K. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*. 2001. **39**(11): 1635–1642.
doi: 10.1016/S0008-6223(00)00290-6
52. Xiao Y., Liu Q., Liu Z., Huang Z., Guo Y., Yang J. Roles of lattice oxygen in V₂O₅ and activated coke in SO₂ removal over coke-supported V₂O₅ catalysts. *J. Appl. Catal. B Environ.* 2008. **82**(1–2): 114–119.
doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.004
53. Ye Y., Xie J., Fang D., Wang X., He F., Jin Q. Effect of acid treatment on surfaces of activated carbon supported catalysts for NO and SO₂ removal. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2022. **30**(20): 297–305.
doi: 10.1080/1536383X.2021.1938000
54. Yan Z., Liu L., Zhang Y., Liang J., Wang J., Zhang Z. Activated semi-coke in SO₂ removal from flue gas: selection of activation methodology and desulfurization mechanism study. *J. Energy Fuel*. 2013. **27**(6): 3080–3089.
doi: 10.1021/ef400351a
55. Dou J., Zhao Y., Duan X., Chai H., Li L., Yu J. Desulfurization Performance and Kinetics of Potassium Hydroxide-Impregnated Char Sorbents for SO₂ Removal from Simulated Flue Gas. *ACS Omega*. 2020. **5**(30): 19194–19201.
doi: 10.1021/acsomega.0c02624
56. Lee Y.W., Choi D.K., Park J.W. Surface chemical characterization using AES/SAM and ToF-SIMS on KOH-impregnated activated carbon by selective adsorption of NO_x. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. **40**(15): 3337–3345.
doi: 10.1021/ie001068q
57. Lee Y.-W., Kim H.J., Park J.W., Choi B.U., Choi D.K., Park J.W. Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO–NO₂ and SO₂ on activated carbon impregnated with KOH. *Carbon*. 2003. **41**(10): 1881–1888.
doi: 10.1016/S0008-6223(03)00105-2
58. Hamad B.K., Noor A.M., Afida A.R., Mohd Asri M.N. High removal of 4-chloroguaiacol by high surface area of oil palm shell-activated carbon activated with NaOH from aqueous solution. *J. Desalination*. 2010. **257**(1): 1–7.
doi: 10.1016/j.desal.2010.03.007
59. Ho C.-S., Shih S.-M. Ca(OH)₂/fly ash sorbents for SO₂ removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. **31**(4): 1130–1135. doi: 10.1021/ie00004a023
60. Lu G.Q., Do D.D. Retention of sulfur dioxide as sulfuric acid by activated coal reject char. *Sep. Technol.* 1993. **3**(2): 106–110.
doi: 10.1016/0956-9618(93)80010-o
61. Lee J.K., Shim H.J., Lim J.C., Choi G.J., Kim Y.D., Min B.G., Park D. Influence of tension during oxidative stabilization on SO₂ adsorption characteristics of polyacrylonitrile (PAN) based activated carbon fibers. *Carbon*. 1997. **35**(6): 837–843.
doi: 10.1016/S0008-6223(97)00040-7
62. Bimer J., Sałbut P.D., Berłożecki S., Boudou J.-P., Broniek E., Siemieniowska T. Modified active carbons from precursors enriched with nitrogen functions: sulfur removal capabilities. *Fuel*. 1998. **77**(6): 519–525.
doi: 10.1016/S0016-2361(97)00250-0
63. Bashkova S., Bagreev A., Locke D.C., Bandoz T.J. Adsorption of SO₂ on sewage sludge-derived materials. *Environ. Sci. Technol.* 2001. **35**(15): 3263–3269.
doi: 10.1021/es010557u
64. Yang F.H., Yang R.T. An initio molecular

- orbital study of the mechanism of SO_2 oxidation catalyzed by carbon. *Carbon*. 2003. **41**(11): 2149–2158.
doi: 10.1016/s0008-6223(03)00249-5
65. Khoma R.E., Ennan A.A.-A. Molecular complexes of sulphur dioxide with N,O-containing organic bases (review). *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2016. **21**(3): 42–50.
doi: 10.18524/2304-0947.2016.3(59).7951
 66. Boudou J.P., Chehimi M., Broniek E., Siemieniowska T., Bimer J. Adsorption of H_2S or SO_2 on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment. *Carbon*. 2003. **41**(10): 1999–2007.
doi: 10.1016/S0008-6223(03)00210-0
 67. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. Non-woven ion-exchange fibrous materials in air sanitary cleaning. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87**(7): 11–32.
doi: 10.33609/2708-129X.87.07.2021.11-32
 68. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Tsapko M.D. Interaction products in the system sulfur dioxide–2,2'-bipyridine–water. Van der Waals clathrates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. **86**(9): 2037–2041.
doi: 10.1134/s1070363216090097
 69. Khoma R.E., Baumer V.N., Gelmboldt V.O., Ennan A.A.A., Tsapko M.D., Dlubovskii R.M. Interaction features in the system sulfur dioxide – tribenzylamine – water – benzene. Van der Waals complex $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}]_x \cdot (\text{SO}_2)_y$ and the product of its solvolysis – tribenzylammonium ethylsulphate. New tribenzylamine polymorph. *Russ. Himich. Zhurn.* 2021. **65**(1): 3–11. (*In Russian*)
 70. Keller J.W. Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer. FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure. *J. Phys. Chem. A*. 2015. **119**(41): 10390–10398.
doi: 10.1021/acs.jpca.5b06122
 71. Shen W., Li Z., Liu Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Pat. Chem. Eng.* 2008. **1**(1): 27–40.
doi: 10.2174/2211334710801010027
 72. Yuan J., Jiang X., Chen D., Jiang W., Li J. Evolution of sulfur species on titanium ore modified activated coke during flue gas desulfurization. *Energy Fuels*. 2018. **32**(8): 8623–8630.
doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b01605
 73. Fuente E., Menendez J.A., Suarez D., Montes-Moran M.A. Basic surface oxides on carbon materials: a global view. *Langmuir*. 2003. **19**(8): 3505–3511.
doi: 10.1021/la026778a
 74. Bastos-Neto M., Canabrava D.V., Torres A.E.B., Rodriguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures. *Appl. Surf. Sci.* 2007. **253**(13): 5721–5725.
doi: 10.1016/j.apsusc.2006.12.056
 75. Yuan J., Chen J., Wang Z., Yin R., Zhu X., Yang K., Peng Y., Li J. Identification of Active Sites over Metal-Free Carbon Catalysts for Flue Gas Desulfurization. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(6): 2575–2583.
doi: 10.1021/acs.est.2c09521
 76. Pliego J.J.R., Resende S.M., Humeres E. Chemisorption of SO_2 on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study. *Chem. Phys.* 2005. **314**(1–3): 127–133.
doi: 10.1016/j.chemphys.2005.01.022
 77. Mochida I., Korai Y., Shirahama M., Kawano S., Hada T., Seo Y., Yoshikawa M., Yasutake A. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon*. 2000. **38**(2): 227–239.
doi: 10.1016/s0008-6223(99)00179-7
 78. Rubio B., Izquierdo M.T., Mastral A.M. Influence of lowrank coal char properties on their SO_2 removal capacity from flue gases. 2. Activated chars. *Carbon*. 1998. **36**(3): 263–268.
doi: 10.1016/s0008-6223(97)00190-5
 79. Martin C., Perrard A., Joly J.P., Gaillard F., Decroix V. Dynamic adsorption on activated carbons of SO_2 traces in air: I. Adsorption capacities. *Carbon*. 2002. **40**(12): 2235–2246.
doi: 10.1016/s0008-6223(02)00108-2

80. Rosas J.M., Ruiz-Rosas R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Kinetic study of SO₂ removal over lignin-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2017. **307**: 707–721. doi: 10.1016/j.cej.2016.08.111
81. Yang W., Gong J., Wang X., Bao Z., Guo Y., Wu Z. A review on the impact of SO₂ on the oxidation of NO, hydrocarbons, and CO in diesel emission control catalysis. *ACS Catal.* 2021. **11**(20): 12446–12468. doi: 10.1021/acscatal.1c03013
82. Py X., Roizard C., Midoux N. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon and concentrated sulfuric acid. *Chem. Eng. Sci.* 1995. **50**(13): 2069–2079. doi: 10.1016/0009-2509(95)00067-F
83. Anurov S.A., Kel'tsev N.V., Smola V.I., Torcheshnikov N.S. The Mechanism of the Adsorption of Sulphur Dioxide on Carbonaceous Adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 1977. **46**(1): 16–26. doi: 10.1070/RC1977v046n01ABEH002117
84. Lee S.-W., Daud W.M.A.W., Lee M.-G. Adsorption characteristics of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. **16**(6): 973–977. doi: 10.1016/j.jiec.2010.04.002
85. Jahangiri M., Shahtaheri S.J., Adl J., Rashidi A., Kakooei H., Forushani A.R., Nasiri G., Ghorbanali A., Ganjali M.R. Preparation of activated carbon from walnut shell and its utilization for manufacturing organic-vapour respirator cartridge. *Fresenius Environ. Bull.* 2012. **21**(6a): 1508–1514.
86. Fortier H., Westreich P., Selig S., Zelenietz C., Dahn J.R. Ammonia, cyclohexane, nitrogen and water adsorption capacities of an activated carbon impregnated with increasing amounts of ZnCl₂, and designed to chemisorb gaseous NH₃ from an air stream. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. **320**(2): 423–435. doi: 10.1016/j.jcis.2008.01.018
87. Fortier H., Zelenietz C., Dahn T.R., Westreich P., Stevens D.A., Dahn J.R. SO₂ adsorption capacity of K₂CO₃-impregnated activated carbon as a function of K₂CO₃ content loaded by soaking and incipient wetness. *Appl. Surf. Sci.* 2007. **253**(6): 3201–3207. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.005
88. Romero J.V., Smith J.W.H., White C.L., Trussler S., Croll L.M., Dahn J.R. A combinatorial approach to screening carbon based materials for respiratory protection. *J. Hazard. Mater.* 2010. **183**(1–3): 677–687. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.079
89. Smith J.W.H., Westreich P., Abdellatif H., Filbee-Dexter P., Smith A.J., Wood T.E., Croll L.M., Reynolds J.H., Dahn J.R. The investigation of copper-based impregnated activated carbons prepared from water-soluble materials for broad spectrum respirator applications. *J. Hazard. Mater.* 2010. **180**(1–3): 419–428. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.047
90. Romero J.V., Smith J.W.H., Sullivan B.M., Macdonald L., Croll L.M., Dahn J.R. Evaluation of the SO₂ and NH₃ Gas Adsorption Properties of CuO/ZnO/Mn₃O₄ and CuO/ZnO/NiO Ternary Impregnated Activated Carbon Using Combinatorial Materials Science Methods. *ACS Comb. Sci.* 2013. **15**(2): 01–110. doi: 10.1021/co3001132
91. Dimkovich N.T., Muhin V.M., Maksimova L.M., Dvoreckij G.V., Satalkin Ju.N., Krajnova O.L., Rjabova Z.N., Dmitrienko M.M. Chemosorbent preparation method. Patent RU2237513, IPC B01J20/20, C01B31/08, no 2003123767/15, publ. 10.10.2004. (In Russian)
92. Mukhin V.M., Dimkovich N.T., Satalkin J.N., Mechkovskij L.V., Shubin A.M., Krajnova O.L., Dmitrienko M.M. Method for preparing chemosorbent. Patent RU2275330, IPC C01B31/08, no 2004114673, publ. 27.04.2006. (In Russian)
93. Lee Y.W., Park A.W., Choung J.H., Choi D.K. Adsorption Characteristics of SO₂ on Activated Carbon Prepared from Coconut Shell with

- Potassium Hydroxide Activation. *Environ. Sci. Technol.* 2002. **36**(5): 1086–1092.
doi: 10.1021/es010916l
94. Kim J.S., Kim M.-C., Kang E.-J., Kim M.-S. H₂S Adsorption Characteristics of KIO₃ Impregnated Activated Carbon. *J. Korean Oil Chem. Soc.* 2002. **20**(1): 72–79.
 95. Romero J.V., Smith J.W.H., Sullivan B.M., Mallay M.G., Croll L.M., Reynolds J.A., Andress C., Simon M., Dahn J.R. Gas Adsorption Properties of the Ternary ZnO/CuO/CuCl₂ Impregnated Activated Carbon System for Multigas Respirator Applications Assessed through Combinatorial Methods and Dynamic Adsorption Studies. *ACS Comb. Sci.* 2011. **13**(6): 639–645.
doi: 10.1021/co200121c
 96. Severa G., Bethune K., Rocheleau R., Higgins S. SO₂ sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric conditions. *Chem. Eng. J.* 2015. **265**: 249–258.
doi: 10.1016/j.cej.2014.12.051
 97. Shahkarami S., Dalai A.K., Soltan J. Enhanced CO₂ Adsorption Using MgO-Impregnated Activated Carbon: Impact of Preparation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. **55**(20): 5955–5964.
doi: 10.1021/acs.iecr.5b04824
 98. Chen L., Gong M., Cheng Y., Liu Y., Yin S., Luo D. Effect of Pore Structure of Supports on CO₂ Adsorption of Tetraethylenepentamine/Carbon Aerogels Prepared by Incipient Wetness Impregnation Method. *Pol. J. Environ. Stud.* 2019. **28**(6): 4127–4137.
doi: 10.15244/pjoes/98997
 99. Dou J., Yu J., Tahmasebi A., Yin F., Gupta S., Li X., Lucas J., Na C., Wall T. *Ultrasonic-assisted preparation of highly reactive Fe–Zn sorbents supported on activated-char for desulfurization of COG.* *Fuel Process. Technol.* 2015. **135**: 187–194.
doi: 10.1016/j.fuproc.2015.01.035
 100. Dou J., Zhao Y., Tahmasebi A., Yu J. Sulfidation and regeneration of iron-based sorbents supported on activated-chars prepared by pressurized impregnation for coke oven gas desulfurization. *Korean J. Chem. Eng.* 2016. **33**(10): 2849–2857.
doi: 10.1007/s11814-016-0148-9
 101. Olontsev V.F., Minkova A.A., Generalova K.N. Nanoporous carbon fiber sorbents and chemisorbents for sorption and ecological technology use. *PNRPU Bulletin. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. (1): 179–190. (In Russian)
 102. Kazushige K., Dai T., Eiji A. Carbonaceous catalyst for flue gas desulfurization, process for producing the same and use thereof for removal of mercury from exhaust gas. Patent EP2260940, IPC B01D53/8609, B01J21/18, B01J23/04, B01J27/08, B01J37/0201, C01B17/78, no EP08765411, 15.12.2010
 103. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.M. Non-woven sorption and filtering fibrous material for respiratory purposes. Patent UA145419, IPC A62B23/02, B01D39/00, B01J20/20, no u2020040001, 10.12.2020. (In Ukrainian)
 104. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.M. Impregnating composition for chemisorbent obtaining. Patent 143862, IPC B01D39/00, B01D37/00, no u202002240, 10.08.2020. (In Ukrainian)
 105. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. Effect of modifying additives on chemisorption of sulfur (IV) oxide by fibrous material impregnated with polyethylenepolyamine. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2020. **25**(4): 176–193.
doi: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927 (In Russian)
 106. Wu L.-C., Chang T.-H., Chung Y.-C. Removal of hydrogen sulfide and sulfur dioxide by carbons impregnated with triethylenediamine. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2007. **57**(12): 1461–1468.
doi: 10.3155/1047-3289.57.12.1461
 107. Wan Z., Zhang T., Liu Y., Liu P., Zhang J.,

- Fang L., Sun D. Enhancement of desulfurization by hydroxyl ammonium ionic liquid supported on active carbon. *Env. Res.* 2022. **213**: 113637.
doi: 10.1016/j.envres.2022.113637
108. Moshkin A.A., Lazarev V.I., Sobolev A.N., Geraskin V.I. Method of preparing sorbent for purifying gases from hydrogen sulfide. Patent RU2254916, IPC B01J20/30, B01D53/02, no 2004102652/15, publ. 27.06.2005. (*In Russian*)
109. Das D., Meikap B.C. Comparison of adsorption capacity of mono-ethanolamine and diethanolamine impregnated activated carbon in a multi-staged fluidized bed reactor for carbon-dioxide capture. *Fuel*. 2018. **224**: 47–56.
doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.090
110. Das D., Meikap B.C. Role of amine-impregnated activated carbon in carbon dioxide capture. *Indian Chem. Engineer.* 2021. **63**(4): 435–447.
doi: 10.1080/00194506.2020.1760150
111. Ali U.F.M., Azmi N.H., Isa K.M., Aroua M.K., Shien T.R., Khamidun M.H. Optimization study on preparation of amine functionalized sea mango (Cerbera Odollam) activated carbon for carbon dioxide (CO₂) adsorption. *Combust. Sci. Technol.* 2018. **190**(7): 1259–1282.
doi: 10.1080/00102202.2018.1448393
112. Muhammad A., Rather S.U., Umar M., Bamuleh H., Ali A.M., Youssef T.E. Carbon Dioxide (CO₂) Capture in Alkanolamines Impregnated Activated Carbon Developed from Date Stones. *Sci. Adv. Mater.* 2021. **13**(1): 98–104.
doi: 10.1166/sam.2021.3835
113. Lin C., Zhang H., Lin X., Feng Y. Adsorption CO₂ on Activated Carbon with Surface Modification. *Adv. Mater. Res.* 2013. **634–638**: 746–750.
doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.746
114. Kiani S.S., Ullah A., Farooq A., Ahmad M., Irfan N., Nawaz M. Removal of sulfur dioxide by carbon impregnated with triethylenediamine, using indigenously developed pilot scale setup. *Env. Sci. Pollut. Res.* 2022. **29**: 30311–30323.
doi: 10.1007/s11356-021-17653-6
115. Mukhin V.M., Tamamyanyan A.N., Khazanov A.A., Leif V.E., Solin M.N., Krainova O.L. Method for producing sorbent-catalyst. Patent RU2081822C1, IPC C01B31/08, B01D53/04, no 94032964/25, 20.06.1997. (*In Russian*)
116. Galkin E.A., Romanov Yu.A., Lyang A.V., Lyang I.G. Gas mask adsorbent. Patent RU2236901C1, IPC B01J20/20, B01J20/02, A62B23/02, no 2003108484/15, 27.09.2004. (*In Russian*)
117. Aleshina G.V., Gartsman I.I., Karev V.A., Kordialik V.V., Litvinskaya V.V., Mukhin V.M., Solovyov S.N., Chebykin V.V. Method of production of sorbent-catalyst. Patent RU2254915C1, IPC B01J20/20, C01B31/08, no 2004111070/15, 27.06.2005 (*In Russian*)
118. Shao J., Zhang J., Zhang X., Feng Y., Zhang H., Zhang S., Chen H. Enhance SO₂ adsorption performance of biochar modified by CO₂ activation and amine impregnation. *Fuel*. 2018. **224**: 138–146.
doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.064
119. Ennan A. A.-A., Khoma R.E. Impregnated fibrous chemosorbents of acid gases for respiratory purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2017: **22**(4); 53–68.
doi: 10.18524/2304-0947.2017.4(64).115924 (*In Ukrainian*)
120. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zukharenko Yu.S., Benkovska T.S., Knysh I.M. Mono- and bifunctional impregnated fiber chemosorbents for respiratory purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2022. **27**(1): 6–36.
doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297 (*In Ukrainian*)
121. Kang Y.-J., Jo H.-K., Jang M.-H., Ma X., Jeon Y., Oh K., Park J.-I. A Brief Review of Formaldehyde Removal through Activated Carbon. *Adsorpt. Appl. Sci.* 2022. **12**(10): 5025.
doi: 10.3390/app12105025
122. Khoma R.E. Acid-base interaction and sulfoxidation at chemosorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. Abstract of Doctor's degree dissertation, 02.00.01.

- Kyiv, 2019, 50 p. (In Ukrainian)
123. Severa G., Head J., Bethune K., Higgins S., Fujise A. Comparative studies of low concentration SO_2 and NO_2 sorption by activated carbon supported [C2mim][Ac] and KOH sorbents. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. **6**(1): 718–727. doi: 10.1016/j.jece.2017.12.020
124. Liu W., Adanur S. Desulfurization properties of modified activated carbon fibers and activated carbon fiber paper. *J. Ind. Textiles.* 2015. **44**(4): 513–525. doi: 10.1177/1528083713502997
125. Xu L., Guo J., Jin F., Zeng H. Removal of SO_2 from O_2 -Containing Flue Gas by Activated Carbon Fiber (ACF) Impregnated with NH_3 . *Chemosphere.* 2006. **62**(5): 823–826. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.070
126. Li K., Ling L., Lu C., Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. Catalytic removal of SO_2 over ammonia-activated carbon fibers. *Carbon.* 2001. **39**(12): 1803–1808. doi: 10.1016/s0008-6223(00)00320-1
127. Chiu C.H., Lin H.P., Kuo T.H., Chen S.S., Chang T.C., Su K.H., Hsi H.C. Simultaneous control of elemental mercury/sulfur dioxide/nitrogen monoxide from coal-fired flue gases with metal oxide-impregnated activated carbon. *Aerosol Air Qual. Res.* 2015. **15**: 2094–2103. doi: 10.4209/aaqr.2015.03.0176
128. Williams R., Jencks W.P., Westheimer F.H. pK_a data compiled by R. Williams. University of Wisconsin-Madison. Available at https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa_compilation-1-Williams.pdf
129. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E. Water role in the gases chemisorption processes by sorption-active materials. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2021. **26**(3): 6–26. (In Ukrainian)
130. Gaur V., Sharma A., Verma N. Removal of SO_2 by Activated Carbon Fibre Impregnated with Transition Metals. *Can. J. Chem. Eng.* 2007. **85**(2): 188–198. doi: 10.1002/cjce.5450850207
131. Manoilo L., Ruskova K. Evaluation of protective action of poisoned gas substances of new generated activated carbon for gas mask application. *Security Future.* 2021. (2): 75–77.
132. Adhikari D., Karki R., Adhikari K., Pantha N. Adsorption of toxic gases by metal-organic frameworks. *Himalayan Phys.* 2023. **10**(1): 1–24. doi: 10.3126/hp.v10i1.55272

Стаття надійшла 01.11.2023.

ЖИТТЄВИЙ І ТВОРЧИЙ ШЛЯХ ДЕЛІМАРСЬКОГО ЮРІЯ КОСТЯНТИНОВИЧА З НАГОДИ 120-Ї РІЧНИЦІ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ

А. О. Омельчук, Л. Б. Коваль

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
koval@ionc.kiev.ua*

Статтю присвячено 120-річчю від дня народження Ю. К. Делімарського – академіка АН УРСР, доктора хімічних наук, професора, заслуженого діяча науки України, лауреата Державної премії України в галузі науки та техніки, премії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР, Золотої медалі імені Д. І. Менделєєва, широко відомого науковому загалу вченого, зокрема в галузі електрохімії іонних розплавів і твердих електролітів, одного з талановитих представників «Київської електрохімічної школи» та співавтора наукового відкриття «Явища перенесення металу з катода на анод при електролізі іонних розплавів». У статті викладено деякі факти біографії Делімарського, зокрема навчання, період становлення його як ученого-електрохіміка; досягнуті ним, його учнями та послідовниками наукові здобутки в галузі електрохімії розплавлених солей, хімії та технології неорганічних речовин та кольорових металів. Наведено особисті спогади Делімарського про діяльність в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України.

Ключові слова: електрохімія, іонні розплави, технологія неорганічних речовин, кольорових металів; наукова школа.

ВСТУП. Юрій Костянтинівич Делімарський – академік АН України, доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки України, лауреат Державної премії України в галузі науки та техніки, премії ім. Л. В. Писаржевського АН УРСР, високої нагороди Академії наук СРСР – Золотої медалі імені Д. І. Менделєєва, директор Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР (1960–1973 рр.), відомий вчений

в галузі фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів і твердих електролітів, неорганічної хімії та технології неорганічних матеріалів, один із яскравих представників наукової школи в галузі фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів. Його учні і послідовники й на сьогодні плідно працюють у наукових, навчальних, господарських та інших закладах нашої країни.



Академік АН України
Юрій Костянтинівч Делімарський

Academician of the Academy of Sciences of Ukraine
Yuriy Kostyantynovych Delimarskyi.

Народився Юрій Делімарський 23 квітня 1904 року у с. Краснополка Кам'янець-Подільської губернії (нині – Вінницької області) в родині сільського вчителя. Ще до того, як стати студентом Київського інституту народної освіти в 1924 році, він навчався у реальному училищі міста Бар (1913–1920), потім у механічній профшколі; майже рік працював слюсарем у барських механічних майстернях, згодом почав педагогічну діяльність. Працював учителем у трудових школах міста Бар та села Степанки Вінницької області.

Після закінчення фізико-хімічного відділення Київського інституту народної освіти у 1928 році Делімарський був прийнятий до аспірантури при Київському політехнічному інституті на кафедру технології неорганічних речовин. Керівником його перших наукових кроків був професор Д. О. Чорнобаєв. Під час навчання в аспірантурі, а потім роботи у КПП (1928–1934) Делімарський виконав доволі значний об'єм досліджень, присвячених синтезу та вивченню фізико-хімічних властивостей алюмосилікатів типу цеолітів, який склав основу його кандидатської дисертації. У 1932–34 роках він перебував на посадах асистента, доцента і викладача кафедри неорганічної хімії КПП, яку очолював професор В. О. Ізбеков.

Зі спогадів Делімарського:
«Ще будучи аспірантом КПП, я

підтримував особисті контакти з деякими співробітниками кафедри хімії, яка була однією зі складових частин Інституту хімії Наркомпросу, трохи пізніше перетвореного в Інститут хімії АН УРСР. Такими співробітниками були С. Й. Якубсон, Я. А. Фіалков, М. С. Фортунатов, В. К. Разумов, Д. П. Зосимович, О. К. Кудра, І. Л. Кацнельсон, Ю. Я. Горенбейн, І. А. Шека, З. А. Янкелевич (Шека), П. С. Пелькіс, К. А. Корнєв. Згодом усі вони стали кадровими працівниками та провідними науковцями Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР».

Із професором В. О. Ізбековим Делімарський познайомився ще у 1928 році. У 1934 р. Ізбеков запросив Юрія Костянтиновича працювати у нещодавно організований Інститут хімії АН УРСР, який очолював академік В. О. Плотніков. Забігаючи наперед, зазначимо, що з того часу і до кінця життя наукова діяльність Делімарського була нерозривно пов'язана з Академією наук Української РСР (нині – НАН України) і, першою чергою, з Інститутом загальної та неорганічної хімії АН УРСР (нині – Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України) (скорочено – ІЗНХ НАНУ), за винятком періоду воєнних років, коли Делімарський приблизно два з половиною роки (з вересня 1941 по березень 1944) працював у Ташкенті завідувачем лабораторії мінеральної технології в Хімічному інституті Узбецького філіалу АН СРСР.

У 1934 році Делімарський був зарахований до Інституту хімії АН УРСР на посаду старшого наукового співробітника. У 1936 році він успішно захистив кандидатську дисертацію на тему «Дослідження і синтезування алюмосилікатів типу цеолітів», виконану під керівництвом професора В. О. Ізбекова [1].

Зі спогадів Делімарського: *«Найбільш світлі спогади залишив В. О. Ізбеков, знайомство з яким у мене тривало протягом 35 років, а тісна співпраця упродовж 32 років. Зовні сухуватий, В. О. Ізбеков був людиною великої душі та високої шляхетності. Він був правдивий, чуйний, принциповий і безкомпромісний, вимогливий до себе і до своїх співробітників. Під впливом його особистості як людини та вченого я різко змінив профіль свого наукового напряму – від*

технології неорганічних речовин перейшов до електрохімії розплавлених солей».

Фактично після захисту кандидатської дисертації Ю. К. Делімарський розпочав систематичні дослідження з електрохімії та фізичної хімії іонних розтопів, спрямованих на виявлення умов електрохімічного відновлення різних металів із цих середовищ.

Зі спогадів Делімарського: *«У 1936 році мені вдалося організувати невелику групу співробітників, яка зайнялася дослідженнями в галузі хімії розплавлених солей. Моїми першими помічниками були К. С. Мірошніченко та Л. С. Беренблум. Зараз над цією проблемою в Інституті працює понад 100 співробітників»* (Примітка – спогади Делімарського були написані у 1981 р. до 50-ї річниці заснування ІЗНХ АН УРСР).

Водночас за сумісництвом Юрій Костянтинович займав посаду доцента (ще з 1938 року), після війни – професора, керівника кафедри неорганічної хімії Київського державного університету (до 1964 року), де понад 20 років викладав курс неорганічної хімії і виховав декілька поколінь вітчизняних хіміків.

У 1944 році його було призначено завідувачем лабораторії розтоплених солей (згодом перейменовану у відділ електрохімії розплавлених солей), а також заступником директора Інституту з наукової роботи. Саме як заступник директора значну увагу Делімарський приділяв поповненню наукових кадрів та розширенню тематики інституту.

Зі спогадів Делімарського: *«У той (післявоєнний) час Інститут приблизно на 90 відсотків займався дослідженнями в галузі електрохімії неводних розчинів. Не перераховуючи великого наукового інтересу до*

цієї проблеми, я, як заступник директора, розумів, що протягом осяжного періоду часу результати досліджень у цій галузі важко буде реалізувати у практиці народного господарства. Тому, звичайно, не без труднощів вдалося організувати дослідження в галузі хімії рідкісних металів і залучити до цих робіт таких великих учених, як В. О. Ізбеков та Я. А. Фіалков, а пізніше ці дослідження очолив І. А. Шека. Із задоволенням згадую наше знайомство (з І. А. Шекою – прим.) у 1932 році (у стінах КПП), а також довгі роки нашої спільної роботи з 1934 року до цього дня спершу в Інституті хімії, а потім у ІЗНХ АН УРСР. Мені завжди було приємно спостерігати твою невичерпну енергію, ініціативу, працездатність та високу порядність» (написано Делімарським у 1987 р. у зв'язку з 80-річчям члена-кореспондента І. А. Шеки).

«В Інститут було запрошено професорів А. К. Бабка, М. Ф. Єрмоленка та Л. А. Кульського. Було започатковано перші зв'язки з промисловістю, з'явилися перші впровадження. У зв'язку з цими впровадженнями мені хотілося б згадати добрим словом таких співробітників, як Я. А. Фіалков, Л. А. Кульський, К. Я. Маркевич, О. Т. Нижник, К. Ю. Клейнер. Поява таких вчених, як Бабко та Єрмоленко, значно підняла науковий рівень досліджень і збагатила тематику інституту».

Не залишився осторонь Ю. К. Делімарський і від піонерських досліджень, пов'язаних із використанням кисневого дуття для інтенсифікації доменного процесу виробництва чавуну та сталі, які було розпочато в Інституті в період з 1934 по липень 1941 років невеликою групою співробітників під керівництвом М. І. Мозгового.

Зі спогадів Делімарського: «Академіки-металурги як союзної Академії наук, так і української рішуче висловилися проти цієї ідеї. Треба віддати належне академіку В. О. Плотнікову, який, всупереч думці відомих фахівців-металургів, підтримав ідею Мозгового та дозволив йому працювати над цією проблемою в стінах інституту. Я погано розбирався у питаннях чорної металургії, проте загальні знання в галузі хімії та наукова логіка спонукали мене стати рішучим прихильником цих досліджень. До роботи вдалося залучити металурга Н. А. Воронову, а також М. С. Фортунатова і ще кількох ентузіастів. Перші досліді, проведені на заводі "Азовсталь" наприкінці 1940 і на початку 1941 року, дали досить позитивні результати. Однак повна відсутність в Інституті необхідної матеріально-технічної бази, досвідчених фахівців-металургів і стан здоров'я Мозгового не дозволили підготувати цю роботу до впровадження. Потім почалася війна. Мозговому вдалося переконати академіка І. П. Бардіна організувати ці роботи більш інтенсивно і на більш високому рівні в НДІ Чорної металургії, а також взяти на себе керівництво ними. Протягом приблизно 3-х років роботу було закінчено, а потім впроваджено на всіх металургійних заводах Радянського Союзу. Хоча нашому Інституту не вдалося пожинути плоди цих досягнень, в історичному аспекті його заслуга безсумнівна». (Частково спогади Ю. К. Делімарського використано при підготовці видання, присвяченого 90-річчю заснування Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України) [2].

Після закінчення війни лабораторія (відділ) електрохімії розплавлених солей поно-

вила свою роботу у 1945 році. Саме у повоєнні роки під керівництвом Делімарського були проведені дослідження електродних процесів у розплавлених солях: визначено потенціали розкладу деяких бромідів та хлоридів у розплавленому стані, започатковано концепцію гальванічних елементів, розпочато полярографічні дослідження та дослідження процесів, пов'язаних із комплексоутворенням в іонних розплавах, розроблено методи електрохімічного вилучення деяких рідкісних і кольорових металів тощо. Ці та інші дослідження стали підґрунтям його докторської дисертації.

У 1949 році Ю. К. Делімарський захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук на тему: «Електродні потенціали і електрохімічні ряди металів у розплавлених солях». Узагальнення, зроблені у дисертації, дозволили вперше сформулювати науково обґрунтовану концепцію природи електродних потенціалів металів у розтоплених солях, яка узгоджує залежність їхньої величини від природи та властивостей металів і розтопленої солі за різних температур [3]. А вже у 1950 році йому було присвоєно звання професора.

У 60-х роках минулого століття завдяки одержаним науковим результатам популярність і авторитет Ю. К. Делімарського швидко пішли вгору. У 1954 році його нагороджено орденом трудового Червоного Прапора; у січні 1957 року – обрано академіком АН УРСР. Він гідно представляв нашу науку за кордоном, неодноразово виступав із доповідями на міжнародних наукових форумах, читав лекції у відомих університетах різних країн. Приблизно у ці роки в Інституті відбулася зустрічі Делімарського та інших колег з лауреатами

Нобелівської премії Лайнусом Полінгом, Г. Т. Сіборгом та іншими закордонними вченими. У 1957–60-х роках Ю. К. Делімарський очолював Бюро Відділення хімічних і біологічних наук АН УРСР.

У 1960-му році Ю. К. Делімарського було обрано директором Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР, яким він плідно керував понад 13 років, водночас очолюючи відділ електрохімії розплавлених солей аж до листопада 1987 року.

Наукові здобутки

Систематичні дослідження і наукові пошуки Ю. К. Делімарського стосуються електрохімічної поведінки металів у розплавлених солях. Найбільша частка досліджень стосується електрохімії іонних розплавів, а саме: електрохімічної термодинаміки, кінетики електродних процесів, полярографії, електролізу. Делімарський та його учні розробили низку оригінальних експериментальних методів дослідження іонних розплавів, серед яких: вольтамперометрія на постійному, імпульсному та змінному струмі, спектроскопія електродного імпедансу, започаткували теоретичні основи кінетики електродних процесів та термодинаміки, електролізу багатокомпонентних іонних розплавів, виникнення електродних потенціалів тощо. Творчий доробок вченого значно розширив теоретичні та експериментальні можливості фізичної хімії та електрохімії, що, своєю чергою, дало можливість створити принципово нові науково-технічні рішення у практиці кольорової металургії, зокрема нові технологічні процеси отримання та рафінування багатьох кольорових металів, серед яких рідкісні та розсіяні елементи.

Всебічні дослідження процесів, що протікають при електрохімічному відновленні сполук цих металів, сприяли створенню нових технологій одержання вісмуту, свинцю, індію, цирконію, берилію тощо у промислових масштабах [4].

Наукові ідеї Делімарського були настільки плідними, що це спонукало виділити з відділу, який він очолював, ще три нових самостійних структурних підрозділи, а саме: «Відділ кінетики електродних процесів» (пізніше назву було змінено на «Відділ електрохімії і технології неорганічних матеріалів»), керівником якого став талановитий учень Юрія Костянтиновича О. В. Городиський, згодом – академік НАН України; «Відділ електролізу іонних розплавів» та «Відділ високотемпературного електрохімічного синтезу», які очолили учні та послідовники Ю. К. Делімарського – О. Г. Зарубицький і В. І. Шаповал. Обидва згодом були обрані членами-кореспондентами НАН України.

Науковий напрям досліджень – електрохімія розплавлених солей – став одним із основних у діяльності ІЗНХ АН УРСР, а сам інститут – базовою організацією наукової ради АН СРСР з проблеми «Фізична хімія та електрохімія розплавлених солей та твердих електролітів», яку очолив Ю. К. Делімарський (1969–1989 рр.). Колективом науковців на чолі з Делімарським виконано великий цикл досліджень та розроблено теоретичні положення, пов'язані з процесами комплексоутворення, електродної поляризації, впливу поверхнево активних речовин, відновлення складних іонів у розплавах, кислотно-основними рівновагами та інше. Завдяки результатам фундаментальних досліджень у галузі хімії та техно-

логії розплавлених електролітів творчий колектив Інституту протягом тривалого часу (1960–1990 рр.) займав провідні позиції серед наукових установ колишнього Радянського Союзу та завоював заслужений авторитет і визнання міжнародного наукового загалу [5–7].

Ю. К. Делімарський – співавтор відкриття явища електролітичного перенесення металів із катода на анод.

Зареєстроване в Державному реєстрі відкриттів СРСР перше в хімії відкриття, здійснене колективом авторів у складі академіка Ю. К. Делімарського, члена-кореспондента О. Г. Зарубицького та провідного інженера В. Г. Будника «Явище переносу металу з катода на анод при електролізі розплавів» (Диплом на наукове відкриття №155 від 27.012.1975 р. із пріоритетом від 27 грудня 1960 р.) започаткувало новий напрямок наукових досліджень – піроелектрометалургію кольорових металів. Авторами встановлено існування таких електрохімічних систем та умов електролізу (склад електроліту, режим поляризації, температура тощо), за яких, всупереч загальноприйнятим уявленням Фарадея про масообмін між електродами, метал на катоді під дією постійного електричного струму набуває здатності розчинятися і виділятися на аноді. Відкриття покладено в основу створеної авторами теорії інтерметалідного електрохімічного рафінування кольорових металів. Це дозволило створити принципово нові технологічні процеси, впроваджені в практику кольорової металургії та фінішного електрохімічного оброблення металевих поверхонь [8].

Роботи Делімарського не були суто теоретичними, вони мали чітку практичну

спрямованість на покращення техніко-економічних показників процесів одержання та рафінування багатьох кольорових металів, зокрема, забезпечення високої чистоти за невисоких питомих витрат електроенергії та реагентів. Саме дослідження з електрохімії низки металів призвели до створення нових технологій з можливістю використання іонних розплавів, які згодом втілено у промислове виробництво. Електролізом іонних розплавів запропоновано отримувати та рафінувати низку кольорових металів (берилій, індій, германій, олово, свинець, сурму, вісмут, телур) та неметали (карбонові нанофази, кремній, водень). Всебічні дослідження властивостей і процесів, проведені при електролізі цих металів, сприяли розробленню технології одержання цирконію і берилію у промислових масштабах.

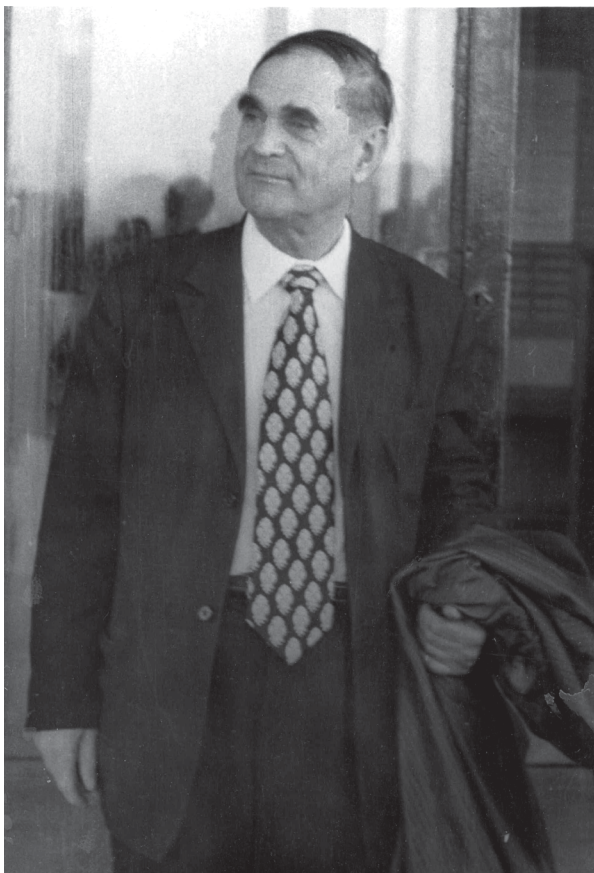
Особливості масообміну між електродами, висока інтенсивність електродних процесів та суттєве скорочення питомих витрат реагентів і води забезпечили новим технологіям, заснованим на електролізі іонних розплавів, успішне практичне використання також в інших галузях сучасної науки та техніки: для нанесення гальванічних покриттів (алюмінування, титанування, мідніння, сріблення, лудіння, кадмування тощо), для очищення поверхні металевих литва, видалення пригару та окалини, синтезу твердосплавних інтерметалідних сполук, карбонових нанофаз тощо. Науково-технічний доробок у цій галузі узагальнено у значній кількості публікацій у провідних фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, авторських свідоцтвах та патентах, а також у 8-ми монографіях, серед яких видання 1960 року авторів

Ю. К. Делімарського та О. В. Городиського «Электродные процессы и методы исследования в полярографии» удостоєно премії Центрального правління Всесоюзного хімічного товариства імені Д. І. Менделєєва, а монографію «Електрохімія розплавлених солей» Ю. К. Делімарського та Б. Ф. Маркова видано у Вашингтоні (США) [9, 10].

Ю. К. Делімарський та його учні виконали велику кількість наукових досліджень, результати яких використано для створення нових науково-технічних рішень у галузі технології неорганічних речовин, переважна більшість яких отримала практичне використання, серед них: технології одержання галунів і коагулянтів для очищення питної води, наповнювачів для виготовлення технічного паперу з каоліну, пасти і флюси для хімічного оброблення металевих виробів і поверхонь, одержання чистих неорганічних сполук, а саме: діоксиду титану, подвійних солей фториду титану з лужними металами, хлориду берилію тощо; розроблено низку методик і електрохімічних способів одержання або рафінування неорганічних сполук, які захищені авторськими свідоцтвами. Результати також узагальнено в 6 монографіях і низці статей.

Така насичена наукова діяльність колективу під керуванням Юрія Костянтиновича Делімарського забезпечила йому не тільки популярність, авторитет і визнання наукової спільноти, а й визнання як провідного фахівця в галузі фізичної хімії іонних розплавів у нашій країні та за її межами. Його науковий доробок складає понад 800 наукових робіт, серед яких 21 монографія, численні статті, підручники і окремі збірки, 83 винаходи, які стосуються теорії електродних потенціалів, електрохімічної

кінетики, полярографії розплавів, фізико-хімічних основ електролізу розплавів для одержання й рафінування багатьох металів.



Директор Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР Ю. К. Делімарський (1960–1973 рр.)

Director of the Institute of Organic and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Ukrainian Socialist Republic YURIY DELIMAR-SKYI (1960–1973).

Педагогічна та науково-організаційна діяльність

Наукову діяльність Ю. К. Делімарський органічно поєднував з педагогічною, яка розпочалася ще у період становлення його

як ученого. Як згадувалося вище, у 1932–34 роках він працював доцентом кафедри неорганічної хімії у КПІ. Далі успішна діяльність його як педагога і лектора продовжувалася у Київському державному університеті (нині – Київський національний університет імені Тараса Шевченка), де він протягом багатьох років (1938–1964 рр.), займаючи посаду доцента (у довоєнний період) та професора, очолював кафедру неорганічної хімії на хімічному факультеті, сприяв вихованню і зусиллям студентів стати справжніми науковцями і служити хімії. Пізніше, у 1973 році він написав підручник (спецкурс) для студентів вищої школи з неорганічної хімії [11], яким й дотепер користуються студенти-п'ятикурсники поруч з іншими навчальними виданнями. Трохи раніше, у 1968 році Ю. К. Делімарський та Г. В. Шиліна підготували книжкове видання і присвятили його окремому питанню загальної хімії, а саме – знаменній даті – сторіччю створення Періодичної таблиці Д. І. Менделєєва і періодичного закону [12]. До речі, Делімарський також свого часу займався вивченням закономірностей та систематизацією даних про хімічні елементи. І в нього був свій варіант спіралевидної форми періодичної таблиці хімічних елементів [13].

Під керівництвом Делімарського підготовлено 10 докторів та 55 кандидатів хімічних наук. Серед його учнів-докторантів, крім згаданих вище О. В. Городиського, О. Г. Зарубицького та В. І. Шаповала, були М. Г. Човник, В. П. Чалий, А. А. Веліканов, Е. В. Панов, Н. Х. Туманова, А. О. Омельчук, О. О. Андрійко та інші.

Дуже інтенсивною та напруженою була науково-організаційна діяльність Ю. К. Делімарського, якій він приділяв багато уваги

і часу. Як заступник директора ІЗНХ АН УРСР, він виконував безліч господарських справ, пов'язаних із відновленням зруйнованого війною Інституту, поповненням його новими молодими і відомими науковими кадрами, відновлюючи тим самим його науковий потенціал та авторитет.

У 1957 році Делімарського обрали академіком АН УРСР і на чотири роки – Головою Бюро Відділення хімічних і геологічних наук АН УРСР. Враховуючи наукові досягнення, заслуги і великий авторитет Делімарського серед співробітників та науковців, йому було довірено керувати Інститутом загальної та неорганічної хімії АН УРСР і обрано директором. На цій посаді Юрій Костянтинівич перебував майже 14 років (1960–1973 рр.). За цей період інститут значно збільшив кадровий потенціал і розширив тематику наукових досліджень, переїхав у нове приміщення, придбав нове устаткування, покращив умови праці наукових співробітників, допоміжних служб і майстерень тощо.

Важко навіть перелічити всі організаційні справи, якими займався Юрій Костянтинівич за довготривалий період свого наукового життя. Він очолював Наукову раду АН УРСР з електрохімічної кінетики і термодинаміки електродних процесів (1967–1978), Наукову раду АН СРСР із фізичної хімії іонних розплавів та твердих електролітів (1968–1989), був членом інших наукових рад та організаційних комітетів багатьох конференцій, у тому числі й міжнародних, на яких виступав з науковими доповідями. У 1966–1978 рр. Ю. К. Делімарський очолював секцію високотемпературної хімії Міжнародного електрохімічного товариства, у 1970–1983 рр. – був Головою

Українського республіканського правління Всесоюзного хімічного товариства імені Д. І. Менделєєва, упродовж 20 років був головним редактором «Українського хімічного журналу» (1968–1988).

Ю. К. Делімарський – визнаний міжнародним науковим загалом вчений в галузі електрохімії іонних розплавів, один із засновників вітчизняної школи з фізичної хімії і електрохімії розплавлених та твердих електролітів.

Оригінальний напрям наукових досліджень, започаткований на початку минулого століття видатним вченим, академіком В. О. Плотниковим і відомий науковому загалу як «Київська електрохімічна школа» [14] завдяки наполегливій копіткій праці його учнів та послідовників В. А. Ізбекова та Ю. К. Делімарського, а також отриманим фундаментальним результатам у повоєнні роки завоював заслужений авторитет і визнання міжнародного наукового загалу та став предтечею всесвітньо відомої школи з фізичної хімії та електрохімії розплавлених та твердих електролітів.

Вагомий внесок до її наукового доробку зробили академіки НАН України О. В. Городиський та С. В. Волков, члени-кореспонденти НАН України О. Г. Зарубицький, В. Д. Присяжний, В. І. Шаповал, А. О. Омельчук, доктори хімічних наук, професори Б. Ф. Марков, Л. Х. Козін, Д. А. Ткаленко, Н. Х. Туманова, Е. В. Панов, О. О. Андрійко, Х. Б. Кушхов, О. Г. Циклаурі, С. О. Кириллов, А. А. Веліканов, К. О. Каздобін, М. О. Шваб та багато інших науковців – учнів і послідовників Ю. К. Делімарського.

Саме завдяки зазначеним вище науковцям широкого розвитку у середині минулого сторіччя набули фундаментальні

дослідження закономірностей кінетики електродних процесів, механізму електродних реакцій за участю полівалентних іонів, термодинаміки та будови подвійного електродного шару, електролізу та масообміну між електродами, будови іонних розплавів та комплексоутворення, піроелектрометалургії та електрохімічного синтезу сполук тугоплавких металів, одержання й рафінування багатьох металів, фотоелектрохімії тощо. Результати цих досліджень докорінно змінили уявлення про природу електродних процесів і масообмін між електродами в електрохімічних системах із розплавленими електролітами. Окремі напрями досліджень й дотепер продовжують розвиватися, зокрема, в Інституті загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України. Наразі фахівці Інституту в області електрохімії розплавлених електродів (А. О. Омельчук, І. А. Новоселова, С. В. Кулешов, О. В. Медвежинська, І. М. Скриптур) працюють над вирішенням проблеми безпосереднього електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів, таких як цирконій, вольфрам тощо, а також синтезу інтерметалідних сполук і карбідів на їхній основі, карбонових нанокластерів тощо [14].

Багатогранна діяльність Ю. К. Делімарського націлена насамперед на розвиток науки в нашій країні, виховання молодих наукових кадрів, завоювання і визнання міжнародного авторитету, не залишилася непомітною. Його заслуги як вченого, педагога, громадського діяча високо оцінено науковою громадськістю та урядом. Він – лауреат премії імені Л. В. Писаржевського АН УРСР (1972 р.). У 1974 році йому присвоєно почесне звання Заслуженого діяча науки

Української РСР, нагороджено відзнакою «Золота медаль ім. Д. І. Менделєєва» (1980), низкою урядових нагород (орденом Жовтневої Революції (1984), Трудового Червоного Прапора, «Знаком Пошани», грамотою Президії Верховної Ради УРСР), багатьма медалями ВДНГ. У 1988 році Делімарського нагороджено Державною премією УРСР у галузі науки. На стіні школи № 4 у м. Бар Вінницької області, де Юрій Делімарський навчався у 1913–1922 роках, встановлено стелу з його барельєфом.

Про життя і діяльність академіка є низка статей, опублікованих у періодичних виданнях (академічних і не тільки), українських енциклопедіях і словниках, окремих виданнях.

Ю. К. Делімарський був людиною доброзичливою і тактовною, підтримував довготривалі дружні стосунки з колегами, про що свідчать згадані вище його спогади і не тільки. Йому були притаманні ясний розум та гарна пам'ять, чіткість у викладі доповідей, лекційного або іншого матеріалу, дотримання своїх слів і обіцянок, навіть незначних. Він мав яскраво виражені організаторські та дипломатичні здібності, які інколи допомагали вирішувати складні наукові, суспільні чи життєві питання.

Зі спогадів колишньої учениці Н. Х. Туманової: *«Делімарський був цікавою, непростю людиною, гарним психологом, добре розбирався в людях. Він дуже уважно ставився до своїх учнів і аспірантів, але при цьому не опікав їх по дрібницях, давав можливість виявляти самостійність у роботі, аналізувати самим отримані результати. Наприкінці життя написав листа, у якому просив О. В. Городиського не залишати поза увагою своїх учнів та роботу відділу загалом».*



Ю. К. Делімарський та його учень і послідовник І. М. Шейко згадують минуле (1985 р.)

Yu. K. Delimarskyi and his scientist and follower I.M. Sheiko guess the past (1985).

Після смерті Делімарського у 1990 році співробітники й учні – академік НАН

України С. В. Волков, член-кореспондент НАН України В. І. Шаповал, доктор хімічних наук Н. Х. Туманова, кандидати хімічних наук Л. П. Барчук та В. Г. Фещенко – підготували інформаційне видання про життєвий і творчий шлях академіка у серії «Біобібліографія учених Української РСР/АН УРСР» «Юрій Константинович Делімарський», яке побачило світ у 1991 році [15].

Ім'я Юрія Костянтиновича Делімарського безперечно гідне Плеяди українських науковців-новаторів – творців науки та техніки нового покоління.

THE LIFE AND CREATIVE PATH OF YURIY DELIMARSKYI (ON THE OCCASION OF THE 120 OF THE BIRTH OF YURIY DELIMARSKYI).

A. O. Omelchuk, L.B. Koval

*V. I. Vernadskyi Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., Kyiv 03142, Ukraine
koval@ionc.kiev.ua*

The article is devoted to the 120th anniversary of the birth of Yu.K. Delimarskyi, Member of the Academy of Sciences of Ukraine, Doctor

of Chemistry, professor, honored scientist of Ukraine, winner of the State Prize of Ukraine in science and technology, L.V. Pysarzhevsky Prize of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, D.I. Mendeleev Gold Medal, a scientist widely known to the scientific community, in particular in the field of electrochemistry of ionic melts and solid electrolytes, one of the talented representatives of the "Kyiv School of Electrochemistry" and co-author of the scientific discovery "The phenomenon of metal transfer from the cathode to the anode during the electrolysis of ionic melts". The article presents some facts of Delimarskyi's biography, in particular his education, the period of his formation as scientist electrochemist; scientific

achievements achieved by him, his students and followers in the field of electrochemistry of molten salts, chemistry and technology of inorganic substances and non-ferrous metals. Delimarskyi's personal memories of his work at the V.I. Vernadskyi Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine are presented.

Key words: electrochemistry, ionic melts, technology of inorganic substances, non-ferrous metals; scientific school.

ЛІТЕРАТУРА

1. Исследование и синтезирование алюмосиликатов типа цеолитов: Автореф. дис. канд. хим. наук. К.: Киев. политехн. ин-т, 1936. 95 с.
2. Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України на межі тисячоліть (1931–2021) до 90-річчя від дня заснування; редкол.: В. І. Пехньо (голова) та ін.: ювілейне науково-популярне видання. К.: МПБП «Гордон», 2021. 292 с., з іл.
3. Электродные потенциалы и электрохимические ряды металлов в расплавленных солях: Автореф. дис. д-ра хим. наук / АН УССР, Ин-т физ. химии. Киев, 1949. 36 с.
4. Делімарський Ю. К., Заєць А. І. Розвиток електрохімії на Україні. (брошура). 1957. Київ: Вид-во АН УРСР. 57 с.
5. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. Полярография на твердых электродах. Киев: Техніка, 1970. 219 с.
6. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Металлургия, 1975. 250 с.
7. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
8. *Открытие №155 СССР*. Явление переноса металла с катода на анод при электролизе

- ионных расплавов. / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник (СССР); ИОНХ. – № ОТ-7591; Заявлено 30.03.70; Приоритет 27.12.60; Зарегистрировано 27.02.75; Опубл. 30.06.75. Бюл. № 24. 3 с.
9. Делимарский Ю. К., Городынский А. В. Электродные процессы и методы исследования в полярографии. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 294 с.
10. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1960. 326 с.
11. Делімарський Ю. К., Шиліна Г. В. Сто років періодичного закону. Київ: Наукова думка, 1968. 190 с.
12. Делимарский Ю. К. Неорганическая химия. Киев: Вища школа, 1973. 196 с.
13. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г. Спиралевидная форма периодической системы химических элементов // Ж. общей химии, 1969. Т. 39. 1. С. 11–15.
14. Пехньо В. І., Омельчук А. О., Лінючева О. В. Наукова електрохімічна школа Києва // Укр. хім. журнал, 2022. Т. 88. 6. С. 71–101.
15. Юрий Константинович Делимарский. Биобиблиография ученых Укр. ССР /АН УССР/ Сост: В. Г. Фещенко, Н. Х. Туманова, Л. П. Барчук. Отв. редактор С. В. Волков. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. Київ: Наукова думка, 1991. 86 с.

REFERENCES

1. Research and synthesis of aluminosilicates of the zeolite type: Ref. thesis Ph.D. chemical of science. Kyiv. polytechnic inst. Kyiv. 1936. 95.
2. Institute of General and Inorganic Chemistry named after V.I. Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine at the turn of the millennium (1931–2021) to the 90th anniversary of its foundation; Editor: V.I. Pekhno (chairman) and others: jubilee scientific and popular publication. K. Gordon. 2021. 292. [in Ukrainian].

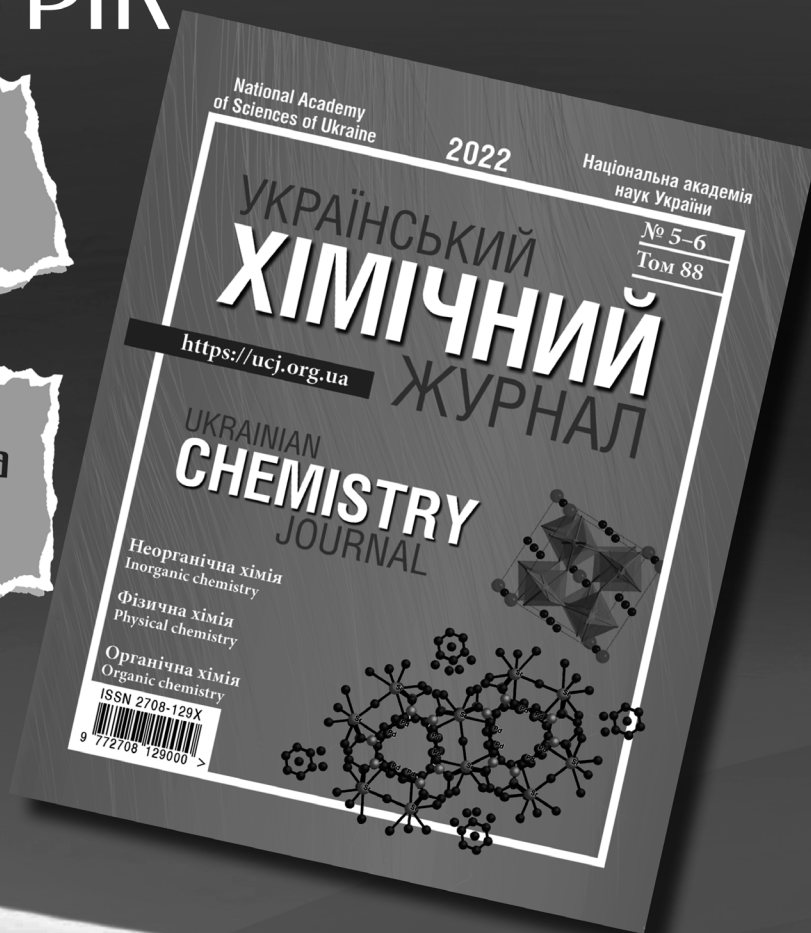
3. Electrode Potentials and Electrochemical Series of Metals in Molten Salts: Autoref. Diss. Dr. Chem. Sciences Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Institute of Phys. Chemistry. Kyiv, 1949. 36.
4. Delimarskyi Yu. K., Zayets A.I. Development of electrochemistry in Ukraine. (brochure) 1957. Kyiv, Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 57. [in Ukrainian].
5. Delimarskyi Yu.K., Skobets E.M. Polarography on solid electrodes. Kyiv: Technika. 1970. 219.
6. Delimarsky Yu.K., Zarubyskyi O.G. Electrolytic refining of heavy metals in ionic melts. M.: Metallurgy. 1975. 250.
7. Delimarsky Yu. K. Electrochemistry of ionic melts. M.: Metallurgy, 1978. 248.
8. Discovery No. 155 USSR. The phenomenon of metal transfer from the cathode to the anode during the electrolysis of ionic melts. / Yu.K. Delimarsky, O.G. Zarubitsky, V.G. Budnik (USSR); IGICH. No. OT-7591; Declared 03/30/70; Priority 12/27/60; Registered 2/27/75; Publ. 06/30/75. Bull. No. 24. 3.
9. Delimarsky Yu. K., Gorodysky A.V. Electrode processes and research methods in polarography. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 1960. 294.
10. Delimarsky Yu.K., Markov B.F. Electrochemistry of molten salts. M.: Metallurgizdat. 1960. 326.
11. Delimarsky Yu.K. Inorganic chemistry (selected chapters). Kyiv: Higher School. 1973. 196.
12. Delimarsky Yu.K., Shilina G.V. One hundred years of periodic law. Kiev, Naukova Dumka. 1968. 190. [in Ukrainian].
13. Delimarskyi Y.K., Zarubyskyi O.G. The spiral form of the periodic system of chemical elements. *Journal of general chemistry*. 1969. **39**(1): 11–15.
14. Pekhnyo V.I., Omelchuk A.O., Linyucheva O.V. "Scientific Electrochemical School of Kyiv". *Ukr. Chem. Journal*. 2022. **88**(6): 71–101.
15. Yuri Konstantinovich Delimarsky. Biobibliography of Ukrainian scientists. SSR /AS Ukrainian SSR/ Compiled by: V.G. Feshchenko, N.Kh. Tumanova, L.P. Barchuk. Responsible editor S.V. Volkov. / Institute of General and Inorganic Chemistry. V.I. Vernadsky NAS of Ukraine/. Kiev: Naukova Dumka. 1991. 86.

Стаття надійшла 02.10. 2023.

ЦЕ ВИДАННЯ ЗАВЖДИ МОЖНА ПЕРЕДПЛАТИТИ НА 2024 РІК

Передплатний
індекс
74495

Вартість
одного номера
152,20 грн
без приймання передплати



НА САЙТІ
WWW.PRESA.UA



Та у кожному поштовому
відділенні України
за Каталогом на стор. 153!