ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 54.052:544.478
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41

Поступила в редакцию 28.11.2019
Received 28.11.2019

И. В. Мацукевич, Н. П. Крутько, Ю. В. Липай, Л. В. Овсеенко

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

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Аннотация. Найдены условия и изучены закономерности формирования наночастиц меди и никеля методом прямого восстановления из водных растворов в атмосфере азота и получены нанокомпозиционные материалы на основе оксида магния и наночастиц меди, которые покрыты защитной оксидной оболочкой. Полученные материалы представляют интерес как сорбенты для очистки водных сред от токсических примесей, а также как катализаторы в органическом синтезе, в частности, для получения метанола из углекислого газа. Изучен фазовый состав, термическая стабильность, микроструктура нанокомпозитов, а также их сорбционные свойства. Установлены высокие значения сорбционной емкости порошков оксида магния и нанокомпозитов на его основе по отношению к ионам свинца и хрома – до 2989,0 и 499,9 мг/г соответственно.

Ключевые слова: наночастицы металлов, оксид магния, композиты, микроструктура, адсорбционные свойства, сорбционная емкость.

Для цитирования: Нанокомпозиционные материалы на основе оксида магния и металлических наночастиц / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 33–41. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41

Irina V. Matsukevich, Nikolay P. Krutko, Yuliya V. Lipai, Ludmila V. Ovseenko

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

NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON MAGNESIUM OXIDE AND METAL NANOPARTICLES

Abstract. The conditions and the patterns of copper and nickel nanoparticles formation by direct reduction from aqueous solutions of their salts in nitrogen atmosphere were studied, and nanocomposite materials based on magnesium oxide and metal nanoparticles coated with protective oxide shell were obtained. The obtained materials are of interest as sorbents for the purification of aqueous media from toxic impurities, as well as catalysts in organic synthesis, in particular for the production of methanol from carbon dioxide. Phase composition, thermal stability, microstructure of nanocomposites, as well as their sorption properties, were studied. The powders of magnesium oxide and nanocomposites based on it were found to have high sorption capacities with respect to lead and chromium ions – up to 2989.0 and 499.9 mg/g, respectively.

Keywords: metal nanoparticles, magnesium oxide, composites, microstructure, adsorption properties, sorption capacity

For citation. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Ovseenko L .V. Nanocomposite materials based on magnesium oxide and metal nanoparticles. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2020, vol. 56, no. 1, pp. 33–41 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-33-41

Введение. Нанокомпозиционные материалы на основе оксидов и наночастиц металлов интересны с точки зрения их применения для уменьшения негативного воздействия промышленности и сельского хозяйства на окружающую среду, предотвращения загрязнения воздуха, воды и почвы. Так, многие современные работы показали эффективность нанокомпозитов на основе оксидов и металлических наночастиц в роли катализатора в процессах синтеза метанола из углекислого газа [1–7], сорбента токсических примесей из водных сред [7–11], фотокатализатора в процессах фотодеградации растворов антибиотиков [12]. Такие материалы могут найти применение как для решения одной из перечисленных проблем, так и для комплекса подобных задач, например,

для восстановления участков, одновременно загрязненных ионами тяжелых металлов и красителями [13].

Индивидуальные наночастицы, так называемых нуль-валентных металлов, пригодны для очистки сельскохозяйственных и промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов [14] и нитрат-ионов [15], однако из-за высокой поверхностной энергии частицы металла агломерируют, что ведет к снижению их реакционной способности. Авторами работ [9, 10] показано, что использование матрицы-носителя с развитой поверхностью позволяет оказывать влияние на рост и размер кристаллитов металла. Кроме того, преимуществом нанокомпозиционных материалов на основе оксида-носителя и металлических наночастиц является то, что они могут одновременно выполнять две функции – сорбента и катализатора. Синергия химических и физико-химических процессов, протекающих при контакте такого материала с очищаемой водной средой, позволяет достичь рекордно высокой степени очистки за очень короткое время контакта. В связи с этим проведение исследований, направленных на синтез и изучение адсорбционных свойств новых нанокомпозиционных материалов на основе оксида магния и металлических наночастиц, представляется актуальным, научно и практически значимым.

Цель работы – изучение закономерностей формирования наночастиц меди и никеля методом химического восстановления металлов из водных растворов в атмосфере азота, получение нанокомпозиционных материалов на основе оксида магния и металлических наночастиц, установление закономерностей влияния микроструктуры поверхности носителя на морфологию наночастиц металла и его адсорбционные свойства, исследование термической стабильности полученных композитов, изучение сорбционной активности порошков оксида магния и нанокомпозитов на его основе по отношению к ионам свинца и хрома в водных средах.

Методика эксперимента. ***Синтез и подготовка образцов.*** Для синтеза пористых материалов на основе MgO и металлических наночастиц в качестве матрицы-носителя использовали порошки оксида магния, полученные методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом по методикам, изложенным в работе [16].

В первую очередь проводили синтез наночастиц меди (или никеля) методом прямого химического восстановления, описанном в работах [8, 14, 15]. Для этого готовили 0,02 М водные растворы нитратов, используя в качестве исходного реактива $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.). Раствор нитрата помещали в трехгорлую колбу, в которую через подводной капилляр со шлифом подавался газообразный азот из баллона с газом высокой чистоты (содержание O_2 составляло не более 0,001 об. %). После пропускания азота в течение 30 мин в колбу из капельной воронки подавали раствор $NaBH_4$ (ТУ 1-92-162-90, марка А) со скоростью 2–3 мл/мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS-7, при этом боргидрид натрия брали с 50 %-ным мольным избытком (при объемном соотношении растворов 1:1). После добавления первых капель раствора восстановителя наблюдалось местное потемнение раствора и образование коллоида, содержащего наночастицы металла. Образование металлических наночастиц происходило в соответствии с обобщенными уравнениями химических реакций:

$$Cu(NO_3)_2 + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2NaNO_3 + Cu + 2B(OH)_3 + 7H_2\uparrow, \quad (1)$$

$$Ni(NO_3)_2 \cdot + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2NaNO_3 + Ni + 2B(OH)_3 + 7H_2\uparrow. \quad (2)$$

После подачи в реактор всего объема раствора боргидрида натрия к полученной смеси добавляли спиртовую суспензию оксида магния, которую готовили с использованием 96 %-ного этилового спирта, предварительно обезгаженного продувкой азотом, и с последующей обработкой этой спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой 17 ± 1,7 кГц в течение 20 мин. Полученную смесь направляли также на ультразвуковую обработку в течение 30 мин, далее фильтровали и сушили на воздухе при температуре 200–250 °С в течение 3 ч.

Оборудование и методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuKα-излучение). Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 3D FEG (США).

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx (Германия) в динамической воздушной атмосфере при нагревании от 20 до 1000°С со скоростью 5 град/мин.

Адсорбционные свойства образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной (–196 °С) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (A_{BET}, м^2/г). Удельный объем пор ($V_{sp\ des}$, см^3/г), средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнер–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 200 °С и остаточном давлении 133,3·10^{-3} Па.

Растворы с начальной концентрацией ионов свинца (II) 3000 мг/л и хрома (III) 500 мг/л готовили с использованием $Pb(NO_3)_2$ (ч.д.а.) и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (х.ч.) соответственно. После добавления навески сорбента MgO растворы выдерживали при постоянном перемешивании. Через различные временные интервалы фильтровали, а затем отбирали аликвоты растворов. Концентрации ионов тяжелых металлов в растворах определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA 300 (Германия) с пламенным атомизатором. Сорбционную емкость (q_t, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m,$$

где C_0 и C_t – начальная концентрация ионов тяжелого металла и их концентрация после контакта сорбента с раствором в течение времени t соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г. По истечении 2 ч контакта с очищаемой водной средой сорбент отфильтровывали и сушили при температуре 100 °С в течение 2 ч.

Результаты и их обсуждение. По результатам РФА установлено, что в случае использования в качестве матрицы-носителя оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, композиционные материалы представляли собой слабоокристаллизованный гидроксид магния с примесями металлов и их окислов (рис. 1, *b*). В то время как композиты на основе оксида магния, полученного методом осаждения, состояли из основной фазы MgO (рис. 1, *a*), фаз соответствующих металлов и их окислов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [16], в соответствии с которыми порошки MgO, синтезированные глицин-цитрат-нитратным методом, являются более высокодисперсными по сравнению с порошками оксида магния, полученными методом осаждения, и, следовательно, более реакционноспособными. На микрофотографиях композиционных материалов MgO″–Cu и MgO*–Cu (табл. 1) можно рассмотреть

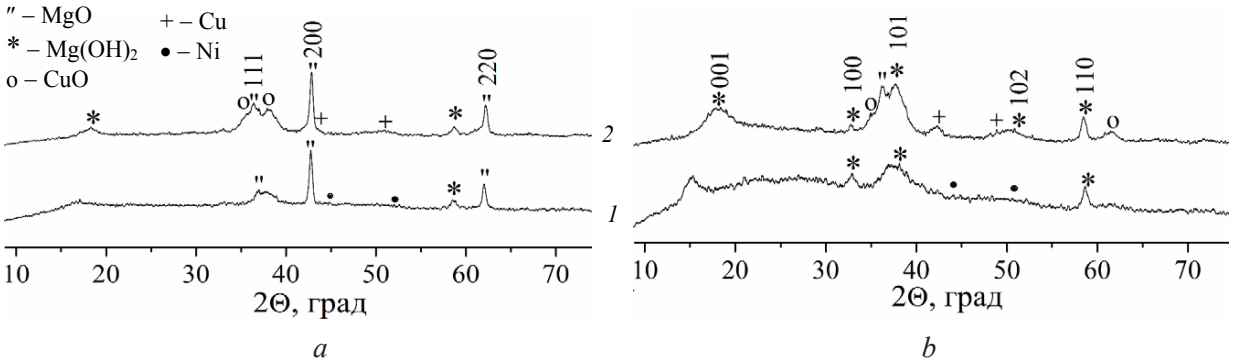

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокомпозитов на основе оксида магния, полученного методом осаждения (*a*) и глицин-цитрат-нитратным методом (*b*), с добавками никеля (*1*) и меди (*2*)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of nanocomposites based on magnesium oxide obtained by deposition (*a*) and glycine-citrate-nitrate method (*b*), with the addition of nickel (*1*) and copper (*2*)

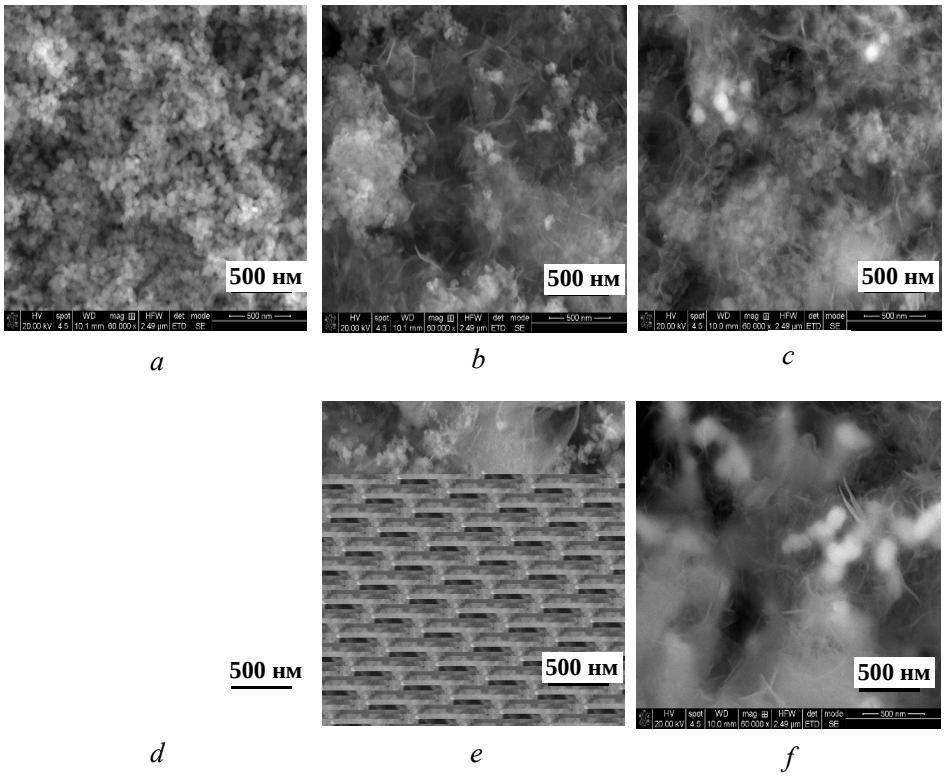

Рис. 2. Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом осаждения (*a*) и глицин-цитрат-нитратным методом (*d*), а также образцов на его основе MgO″–Cu (*b*), MgO″–Ni (*c*), MgO*–Cu (*e*), MgO″–Ni (*f*)

Fig. 2. Electronic micrographs of magnesium oxide obtained by *(a)* precipitation and the glycine-citrate-nitrate method (*d*), as well as samples based on it: MgO″–Cu (*b*), MgO″–Ni (*c*), MgO*–Cu (*e*), MgO″–Ni (*f*)

наночастицы меди размером 30–60 нм (рис. 2, *b*, *e*), которые собраны в более крупные агломераты, при этом их размеры практически не зависели от предыстории синтеза матрицы-носителя. Для композитов MgO″–Ni и MgO*–Ni размеры частиц никеля были заметно большими и составляли соответственно около 90 и 120 нм (рис. 2, *c*, *f*).

Таблица 1. **Удельная поверхность (A_{BET}), общий объем пор ($V_{sp\ des}$), и средний диаметр пор ($D_{sp\ des}$) оксида магния, полученного различными методами, и нанокомпозитов на его основе**

Table 1. **Specific surface (A_{BET}), total pore volume ($V_{sp\ des}$) and average pore diameter ($D_{sp\ des}$) of magnesium oxide obtained by different methods and nanocomposites based on it**

Образец	A_{BET}, м^2/г	$V_{sp\ des}$, см^3/г	D, нм
MgO″	124	1,038	35
MgO″–Cu	86,2	0,468	22
MgO″–Ni	74,9	0,409	23
MgO*	41,3	0,173	19
MgO*–Cu	130	0,666	21
MgO*–Ni	89,3	0,368	17

Примечание: ″ – порошок MgO, полученный методом осаждения, * – порошок MgO, полученный глицин-цитрат-нитратным методом.

При температурах до 200 °C потеря массы на кривых термогравиметрического анализа композитов с добавкой меди и никеля на основе оксида магния, полученного различными методами (рис. 3, *a*), составила 3,8–6,5 % и обусловлена удалением физически связанной воды. Далее потеря массы (15,3–23,6 %), очевидно, связана с высвобождением химически связанной воды

тер при максимумах 8,4 и 34 нм для композита MgO″–Ni, 3,3 и 35 нм – для MgO″–Cu. В случае использования в качестве матрицы-носителя MgO, полученного глицин-цитрат-нитратным методом (рис. 4, *c*), исходный порошок характеризовался неупорядоченной структурой с широким распределением пор по размерам, с введением никеля наблюдалось появление трех характеристических пиков – при 3,5, 6 и 22 нм, при этом для образца MgO*–Cu было характерно мономодальное распределение с максимумом 8,4 нм.

Значения удельной поверхности для нанокомпозитов на основе MgO, полученного методом осаждения, при введении металлов значительно снижались (в 1,4–1,7 раза), что может быть связано с тем, что частицы металлов занимают межпластинчатое положение в структуре пористого MgO, повторяющего выраженную слоистую структуру своего предшественника $Mg(OH)_2$ [17]. В случае нанокомпозитов на основе MgO, полученного глицин-цитрат-нитратным методом с микроструктурой, характеризующейся присутствием агломератов частиц преимущественно шарообразной формы, наблюдалась противоположная закономерность – значения удельной поверхности возрастали в 2,2 и 3,1 раза для образцов MgO*–Ni и MgO*–Cu соответственно. Это легко объясняется развитием поверхности не столько ввиду осаждения наночастиц металлов, сколько образованием во время процесса осаждения наночастиц металлов в водной среде $Mg(OH)_2$ в форме (подобной описанной в работе [10]) пластин-лепестков. Значения удельной поверхности исследованных нанокомпозитов варьировались в пределах 71,5–130 $м^2/г$ (табл. 1).

Наибольшая сорбционная емкость по отношению к ионам свинца (II) и хрома (III) наблюдалась для оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, при этом близкое к максимальному значение сорбционной емкости достигалось уже после 30 мин контакта сорбента с водной средой как в случае хрома, так и свинца (табл. 2), что легко объясняется высокой реакционной способностью ввиду малых размеров частиц. По истечении 2 ч контакта сорбента с очищаемой водной средой сорбционная емкость порошков оксида магния была практически одинаковой и составила 2989 мг/г для ионов свинца (II) и 499,9 мг/г для ионов хрома (III). Полученные значения сорбционной емкости для ионов свинца хорошо согласуются с данными работы [18].

Таблица 2. **Эффективность сорбции тяжелых металлов Pb (II) и Cr (III) оксидом магния и композитами, полученными на его основе**

Table 1. **Efficiency of sorption of heavy metals Pb (II) and Cr (III) by magnesium oxide and composites based on it**

Образец	Время контакта с раствором *t*, ч	Pb(II)		Cr(III)	
		C_t, мг/л	q_t, мг/г	C_t, мг/л	q_t, мг/г
MgO″	0,5	139,6	2860,4	281,5	218,5
	2	11,1	2989,0	1,2	498,8
MgO*	0,5	51,3	2948,7	0,06	499,9
	2	11,1	2988,9	0,2	499,8
MgO″–Cu	0,5	237,2	2762,8	284,7	215,3
	2	215,4	2784,6	203,5	296,5
MgO*–Cu	0,5	237,7	2762,3	250,3	249,7
	2	209,5	2790,5	97,0	403,0

Рекордно высокие величины сорбционной емкости как в случае ионов свинца, так в случае ионов хрома, могут объясняться и последовательно, и параллельно протекающими процессами – адсорбционными, хемосорбционными и химическими. По результатам РФА отработанных сорбентов после сушки на воздухе при температуре 100 °C предложена следующая интерпретация механизма удаления ионов свинца и хрома из водных сред. Ввиду высокой реакционной способности при попадании в водную среду оксид магния частично или полностью превращается в гидроксид магния с более развитой поверхностью, чем исходный материал. За счет ионообменных процессов значительное количество ионов тяжелых металлов удаляется, осаждаясь на поверхности сорбента с образованием малорастворимых соединений (при удалении свинца (II) – $Pb_3O_2(NO_3)_2 \cdot 1{,}5H_2O$, $PbO \cdot H_2O$, $Pb_2O(NO_3)_2$, $Pb(OH)_2$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $PbCu_6O_8$; при удалении

хрома (III) – $Cr(OH)_3 \cdot 3H_2O$, Cr_2O_5, CrO_3, $CuCr_2O_4$). Далее этот композиционный материал сложного состава выполняет роль сорбента.

Нанокомпозиты, полученные на основе оксида магния и наночастиц меди, также показали достаточно высокую степень очистки (до 2790,5 мг/л для свинца (II) и до 403 мг/л для хрома (III)), при этом, по нашим данным, присутствие меди обеспечивает несколько большую химическую стабильность сорбента в процессах удаления ионов хрома и свинца из водных сред.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе найдены условия и изучены закономерности формирования наночастиц меди и никеля методом прямого восстановления из водных растворов их солей в атмосфере азота и получены нанокомпозиционные материалы на основе оксида магния и наночастиц металлов, которые покрыты защитной оксидной оболочкой. Изучен фазовой состав, термическая стабильность, микроструктура нанокомпозитов, а также установлено влияние морфологии поверхности носителя (оксида магния) на адсорбционные свойства нанокомпозиционных материалов, полученных на основе оксида магния и металлических наночастиц. Получены рекордно высокие величины сорбционной емкости порошков оксида магния и нанокомпозитов на его основе по отношению к ионам свинца и хрома – до 2989,0 и 499,9 мг/г соответственно.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Т. Ф. Кузнецовой (ИОНХ НАН Беларуси) за помощь в исследовании адсорбционных свойств, Л. В. Кульбицкой и Н. Л. Будейко (ИОНХ НАН Беларуси) за запись рентгеновских дифрактограмм, О. А. Сычёвой (ИОНХ НАН Беларуси) за запись кривых ТГ и ДСК, а также В. Фрузу (Институт физической химии Румынской академии) за помощь в получении данных электронной микроскопии и полезные замечания, сделанные при обсуждении работы.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Румынской академии в рамках белорусско-румынского проекта «Пористые материалы на основе MgO и металлических наночастиц для применения в катализе» (договор Х18-РА017).

Acknowledgements. Authors are grateful to T. F. Kuznetsova (IGIC of the NAS of Belarus) for the help in studying the adsorption properties, to L. V. Kulbitskaya and N. L. Budeiko (IGIC of the NAS of Belarus) for recording X-ray diffraction patterns, to O. A. Sycheva (IGIC of the NAS of Belarus) for recording the TG, DTG, and DSC curves, and also to Victor Fruz (Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy) for the help in obtaining electron microscopy data and useful comments made during the discussion of the work.

This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research and the Romanian Academy in the framework of the Belarusian-Romanian project “Porous materials based on MgO and metal nanoparticles for use in catalysis” (agreement № X18-RA017).

Список использованных источников

1. New insights into CO_2 methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects / J. Huang [et al.] // Journal of CO_2 Utilization. – 2019. – Vol. 33. – P. 55–63. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.022

2. Ni supported on CaO-MgO-Al_2O_3 as a highly selective and stable catalyst for H_2 production via the glycerol steam reforming reaction / N. D. Charisiou [et al.] // Intern. Journal of hydrogen energy. – 2018. – Vol. 44 (1). – P. 256–273. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.165

3. Magnetic Field Acceleration of CO_2 Reforming of Methane over Novel Hierarchical Co/MgO Catalyst in Fluidized Bed Reactor / J. Li [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 350. – P. 496–506. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05

4. Feng, X. Insight into MgO promoter with low concentration for the carbon-deposition resistance of Ni-based catalysts in the CO_2 reforming of CH_4 / X. Feng, J. Feng, W. Li // Chinese Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 39. – P. 88–98. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62928-0

5. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/$MgAl_2O_4$-MgO complex support / X. Li [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2019. – Vol. 179. – P. 166–177. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.067

6. Dasireddy, V. D. B. C. Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al_2O_3 heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO_2 hydrogenation to methanol / V. D. B. C. Dasireddy, N. S. Štefančič, B. Likozar // Journal of CO_2 Utilization. – 2018. – Vol. 28. – P. 189–199. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.09.002

7. Krasae, N. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO_2 photocatalysts under UV irradiation / N. Krasae, K. Wantala // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 380. – P. 309–317. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023

8. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscalezero valent iron-reduced graphite oxide modified composites / C. Wang [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 268. – P. 124 – 131. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023

9. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticlesfrom environmental water samples / Q. Zhou [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 182. – P. 78–86. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.071

10. $Mg(OH)_2$ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution / Liu M. [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7 – P. 7961–7969. https://doi.org/10.1021/am509184e

11. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO2 hierarchical microcapsules / W. Liu [et al.] // J. of Water Process Engineering. – 2016. – Vol. 12. – P. 111–119. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.003

12. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron / X. Weng [et al.] // Applied Clay Science. – 2017. – Vol. 147. – P. 137–142. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.023

13. Facile fabrication of Fe@MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water / L. Ge [et al.] // Powder Technology. – 2018. – Vol. 326. – P. 393–401. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.003

14. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils / C. Fajardo [et al.] // Science of The Total Environment. – 2015. – Vol. 535. – P. 79–84. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.067

15. Su, C. Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate / C. Su, R. W. Puls // Environ. Sci. Technol. – 2004. – Vol. 38 (9). – P. 2715–2720. https://doi.org/10.1021/es034650p

16. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 281–288. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

17. Синтез и адсорбционные свойства наноструктурированных порошков $Mg(OH)_2$ и MgO / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 38–44.

18. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles / Ch. Xiong [et al.] // Journal of Hazardous Materials – 2015. – Vol. 299. – P. 664–674. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008

References

1. Huang J., Li X., Wang X., Fang X., Wang H., Xu X. New insights into CO_2 methanation mechanisms on Ni/MgO catalysts by DFT calculations: Elucidating Ni and MgO roles and support effects. *Journal of CO_2 Utilization,* 2019, vol. 33, pp. 55–63. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.022

2. Charisiou N. D., Papageridis K. N., Tzounis L., Sebastian V., Hinder S. J., Baker M. A., AlKetbi M., Polychronopoulou K., Goula M. A. Ni supported on CaO-MgO-Al_2O_3 as a highly selective and stable catalyst for H_2 production via the glycerol steam reforming reaction. *International Journal of hydrogen energy,* 2018, vol. 44 (1), pp. 256–273. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.165

3. Li J., Li J., Zhu Q., Li H. Magnetic Field Acceleration of CO_2 Reforming of Methane over Novel Hierarchical Co/MgO Catalyst in Fluidized Bed Reactorю *Chemical Engineering Journal,* 2018, vol. 350, pp. 496–506. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05

4. Feng X., Feng J., Li W. Insight into MgO promoter with low concentration for the carbon-deposition resistance of Ni-based catalysts in the CO_2 reforming of CH_4. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, vol. 39, pp. 88–98. https://doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62928-0

5. Li X., Huang Y., Zhang Q., Luan Ch, Vinokurov V.A. Huang W. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/$MgAl_2O_4$-MgO complex support. *Energy Conversion and Management*, 2019, vol. 179, pp. 166–177. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.067

6. Dasireddy V. D. B. C., Štefančič N. S., Likozar B. Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al_2O_3 heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO_2 hydrogenation to methanol. *Journal of CO2 Utilization*, 2018, vol. 28, pp. 189–199. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.09.002

7. Krasae N., Wantala K. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu-nZVI by TiO_2 photocatalysts under UV irradiation. *Applied Surface Science,* 2016, vol. 380, pp. 309–317. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023

8. Wang C., Luo H., Zhang Z., Wu Y., Zhang J., Chen Sh. Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscalezero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 268, pp. 124–131. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.023

9. Zhou Q., Lei M., Li J., Zhao K., Liu Y. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticlesfrom environmental water samples. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 182, pp. 78–86. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.071

10. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Zh. $Mg(OH)_2$ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7961–7969. https://doi.org/10.1021/am509184e

11. Liu W., Ma J., Sun S., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO_2 hierarchical microcapsules. *Journal of Water Process Engineering ,* 2016, vol. 12, pp. 111–119. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.07.003

12. Weng X., Cai W., Lin Sh., Chen Z. Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zerovalent iron. *Applied Clay Science,* 2017, vol. 147, pp. 137–142. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.023

13. Ge L., Wang W., Peng Z., Tan F., Wang X., Chen J., Qiao X. Facile fabrication of Fe@MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water. *Powder Technology,* 2018, vol. 326, pp. 393–401. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.003

14. Fajardo C., Gil-Diaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A. M., Nande M., Lobo M. C., Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils. *Science of The Total Environment*, 2015, vol. 535, pp. 79–84. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.067

15. Su C., Puls R. W. Nitrate Reduction by Zerovalent Iron: Effects of Formate, Oxalate, Citrate, Chloride, Sulfate, Borate, and Phosphate. *Environmental Science & Technology,* 2004, vol. 38, no. 9, pp. 2715–2720. https://doi.org/10.1021/es034650p

16. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Polhovskaja O. V., Gubickij D. V., Vashook V. V. Effect of preparation method on physicochemical properties of nanostructured MgO powder. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no 3, pp. 281–288 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

17. Matsukevich I. V., Ruchets A. N., Krutko N. P., Kulbitskaya L. V., Kuznetsova T. F., Vashook V. V. Synthesis and adsorption properties of nanostructure powders $Mg(OH)_2$ and MgO. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryyakhichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 4, pp. 38–44 (in Russian).

18. Xiong Ch., Wang W., Tan F., Luo F., Chen J., Qiao X. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 299, pp. 664–674. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.008

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Липай Юлия Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Овсеенко Людмила Васильевна – канд. хим. наук, зам. директора. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Information about of authors

Irina V. Matsukevich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Nikolay P. Krutko – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Yuliya V. Lipai – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by