

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. Л. Ракитська, Т. О. Кіосе

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, факультет хімії та фармації, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: tlr@onu.edu.ua

ІСТОРІЯ ТА КОНЦЕПЦІЇ РОЗРОБКИ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ І МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОКАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ

У статті представлено період (1976–2025 рр.) в історії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, який характеризується зародженням, становленням та розвитком нового наукового напрямку в каталізі – екологічного каталізу. Багаторічні дослідження, присвячені розробці низькотемпературних металокомплексних та металоксидних нанокаталізаторів знешкодження токсичних газів (PH_3 , CO , SO_2 , O_3) та використання їх в колективних та індивідуальних засобах захисту органів дихання робітників різних галузей промисловості та цивільного населення в умовах стихійного лиха. Закладено концептуальні основи розробки закріплених металокомплексних каталізаторів з використанням природних ресурсів України та прогнозування їх активності. Досліджено металоксидні каталізатори, які отримані хімічними методами та синтезовані під час зварювання металів, що відкриває можливості утилізації нанодисперсних частинок. Наведені приклади впровадження наукових результатів в навчальний процес підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів.

Ключові слова: історія, концепції, низькотемпературні металокомплексні та металоксидні нанокаталізатори, редокс-реакції, фосфін, озон, монооксид карбону, діоксид сульфуру, респіраторні пристрої.

*Присвячується 160-річчю
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова*

Ця стаття має історико-оглядовий характер і присвячена теоретичним і практичним аспектам розробки низькотемпературних металокомплексних і металоксидних нанокаталізаторів для знешкодження газоподібних токсичних речовин, а саме PH_3 , CO , SO_2 , O_3 . Це була одна із частин загального всебічного проекту по створенню сучасних поліфункціональних засобів захисту навколишнього середовища і органів дихання людини, який науково обґрунтував професор Алім-Абдул Амідович Еннан та втілював його напротязі всього життя, працюючи завідувачем кафедри хімічних методів захисту навколишнього середовища (ХІМЗНС) (1973–1986), завідувачем кафедри неорганічної хімії та хімічної екології (1986–1993), директором Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН і НАН України (1992–2022). Після наступної реструктуризації ці дослідження по каталізу продовжуються на об'єднаній кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти та в інституті захисту здоров'я людини і довкілля у складі ОНУ імені І. І. Мечникова.

В статті будуть висвітлені наступні питання:

1. Загальна інформація, щодо фізико-хімічного обґрунтування способів очищення повітря від газоподібних токсичних речовин та вимог до каталізаторів респіраторного призначення.
2. Наукові концепції створення закріплених на носіях різного походження металокомплексних каталізаторів окиснення CO, PH₃, SO₂ та відновлення озону.
3. Наноструктуровані оксиди металів-каталізатори редокс-реакцій.
4. Приклади утилізації нанодисперсних частинок, які синтезуються в процесі зварювання металів і виявляють каталітичні властивості в реакції розкладання озону.
5. Приклади реалізації результатів дослідження: (респіратори, установки, публікації, захисти дисертацій, навчальний процес).

1. Загальна інформація, щодо фізико-хімічного обґрунтування способів очищення повітря від газоподібних токсичних речовин та вимог до каталізаторів респіраторного призначення

Реалізація відомого гасла «Хімізація всієї країни», а також інтенсифікація інших виробництв призвели до значного збільшення викидів і забруднення атмосфери газоподібними токсичними речовинами, які є небезпечними для навколишнього середовища та людини. Найбільш розповсюджені токсичні гази ми класифікували за кислотно-основними та редокс-властивостями I–V: I) HF, H₂S, NO₂, N₂O₅, SO₂, SO₃, P₂O₅, CO₂ – кислоти;

II) SiF₄, NO, CO, PH₃, AsH₃ – кислоти Льюїса;

III) PH₃, NH₃, AsH₃, NO, CO – основи Льюїса;

IV) PH₃, NO, CO, H₂S, AsH₃, SO₂ – відновники;

V) SO₂, NO, O₃ – окисники.

З цього випливає, що очистка повітря від перелічених речовин може бути реалізована тільки через ряд послідовних стадій (схема 1), а саме уловлювання аеродисперсних частинок; хемосорбційне поглинання речовин, віднесених до групи I–III; каталітичне знешкодження PH₃, CO, SO₂ і O₃ в присутності закріплених на різних носіях металокомплексних сполук, а також металоксидних нанокаталізаторів [1–3].

Інтенсивне застосування каталіза для розв'язання екологічних проблем сприяло формуванню нового наукового напрямку, який отримав визнання науковою спільнотою назву «Екологічний каталіз» (Environmental catalysis). В Україні фундатором цього наукового напрямку в каталізі був член-кореспондент НАН України Власенко Василь Михайлович. Вперше засади екологічного каталізу були озвучено на XIII Українській республіканській конференції з фізичної хімії, яка в 1980 році відбулася в Одесі [4,5]. В Одеському державному (нині національному) університеті роботи в галузі екологічного каталізу були розпочаті в 1976 році, метою яких було отримання високоефективних нанесених металокомплексних каталізаторів низькотемпературного окиснення фосфіну та монооксиду карбону. Перші результати були оприлюднені в публікаціях [6,7].

Перший міжнародний конгрес по екологічному каталізу (Італія. Піза, 1–5 травня 1995 р.) остаточно закріпив назву нового напрямку в каталізі; такі конференції стали регулярними. У ряді робіт [8–10] сформульовані основні тенденції та перспективи розвитку екологічного каталізу у 21 столітті. Перевага надається ве-

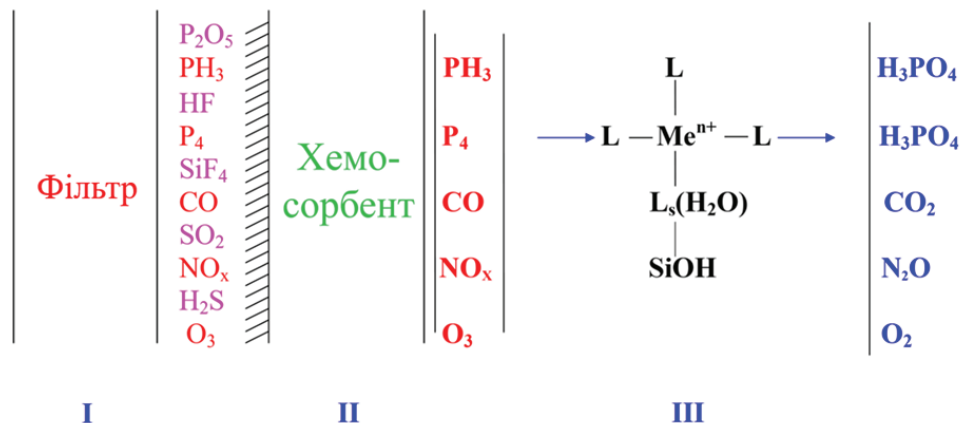


Схема 1. Послідовність стадій очистки повітря від газоподібних токсичних речовин.

Scheme 1. Sequence of stages of air purification from gaseous toxic substances.

ликомасштабним проектам, що представляють комерційний інтерес, наприклад, створення багатофункціональних каталізаторів і пристроїв на їх основі для очищення повітря від стаціонарних і мобільних джерел забруднення. Дедалі більше уваги останніми роками приділяється розширенню сфер застосування каталізаторів екологічного призначення. В рамках екологічного каталізу розв'язуються теоретичні та практичні питання розробки ефективних каталізаторів для захисту навколишнього середовища та людини [11, 12].

2. Наукові концепції створення закріплених на носіях різного походження металокомплексних каталізаторів окиснення CO, PH₃, SO₂ та відновлення озону

Очевидно, що відомі ефективні рідиннофазні каталізатори знешкодження PH₃, CO, SO₂ і O₃ [13,14] не вирішували проблему каталізаторів для респіраторів, але накопичений досвід ліг в основу розробки закріплених на різні носії металокомплексних каталізаторів.

Як носії використовували традиційні матеріали, а саме силікагелі, алюмогелі, активоване вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали [1–3] та вперше природні алюмосилікати з різних родовищ України, серед яких цеоліти, базальтовий туф, бентоніти, флогопіт, вермікуліт та дисперсні кремнеземи трепели (табл. 1) [15–17].

2.1. Фізико-хімічна модель впливу носія на склад поверхневих металокомплексних сполук

В наших роботах вперше було доведено, що носії не є інертними підложками (схема 2), а через сукупність фізико-хімічних і структурних властивостей суттєво впливають на активність металокомплексів в редокс- реакціях за участю PH₃, CO, SO₂ і O₃. Перші висновки щодо ролі носія (SiO₂ (MCM), SiO₂ (МКСТ), Al₂O₃, ТЗК-М) торкалися його здатності впливати на термодинамічну активність адсор-

Таблиця 1

Характеристика природних сорбентів

Table 1

Characteristics of natural sorbents

Разок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			SiO ₂ / Al ₂ O ₃
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Кліноптилоліт П-Кл	Сокирицьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5–00292540.001–2001	71,5	13,1	0,9	5,5
Морденіт П-Морд	Липчинське (Закарпатська обл.)	64,56	12,0	0,95	5,4
Базальтовий туф П-БТ(1)*	Полицьке П (Рівненська обл.)	63,62	19,60	10,49	3,2
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуковське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2–00223941–006:2010	49,6	13,5	7,2	3,7
Бентоніт П-Бент(Г)	Горбське (Закарпатська обл.) ТУ У 26.8–05792908.005:2005	50,0	18,5	7,6	2,7
Бентоніт П-Бент(К)	Кіровоградське ТУ У 14.2–23231149–001–2002	60,5	12,5	5,0	5,0
Флогопітовий концентрат П-Phl	Постачальник «Укрвермікуліт»	45,0	14,2	14,62	3,2
Вермікуліт П-Verm		48,0	12,0	11,67	4,0
Трепел П-Тр(К-I)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2–00374485–004:2005	75,8–	3,6–10	1,1–	21–9
Трепел П-Тр(К-II)		88,4			
Трепел П-Тр(М-II)	Могилів-Подільське (Вінницька обл.)	42,38	13,35	6,80	3,2

бованої води ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_0$, P – рівноважний тиск пари води, P_0 – тиск насиченої пари води) і вони були сформульовані наступним чином: 1 – термодинамічна величина – активність води – служить універсальною характеристикою носіїв, дозволяючи кількісно врахувати всю сукупність їх властивостей; 2 – носій, подібно до протонної кислоти, значно зменшує активність води, що впливає на склад нанесеної металокомплексної сполуки; 3 – чим сильніше носій знижує активність води, тим більше насичені за лігандом L утворюються комплекси; 4 – активність адсорбованої води залежить від складу системи, що наноситься [18]. Виходячи з цих висновків, базове положення фізико-хімічної моделі полягає в аналогії механізму формування металокомплексних сполук у водному розчині та на поверхні носія.

Систематичні дослідження адсорбції пари води та закономірностей дегідратації природних носіїв показали, що ємність моношару по воді та питомий вміст води ($m_{\text{шт}}$), що залишається після сушіння зразків каталізатора при 110 °C (табл. 2), мають близькі значення, тобто систему $\text{SiOH}(\text{H}_2\text{O})_x \text{MeL}$ можна розглядати, як аналог концентрованого розчину, в якому рівноваги поверхневого комплексоутворення подібні до рівноваг розчинених металокомплексів:



Схема 2. Загальні та специфічні властивості носія

Scheme 2. General and specific properties of the carrier



Положення рівноваги (3) визначається здатністю носіїв по-різному знижувати термодинамічну активність адсорбованої води та активністю лігандів ($\text{L}(a_{\text{L}})$). Узагальнюючий термодинамічний параметр $\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}} - (1)$ характеризує вплив активності адсорбованої води і активності лігандів на склад поверхневих металокомплексів, які не піддаються гідролізу: чим менше співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{L}}$, тим більш насичені по ліганду L утворюються комплексні сполуки.

Як приклад, на рис. 1 представлені дані щодо впливу співвідношення $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$, що визначає положення рівноваги (4), на активність хлоридних комплексів купруму(II) в реакції окиснення фосфіну киснем. Видно, що у разі силікагелю залежність $k_{\text{сф}}$ від $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ характеризується екстремумом, а у разі трепелу – вона наростаюча та крива 1 доповнює криву 2.

Таблиця 2

Узагальнені дані щодо адсорбції пари води
та дегідратації природних матеріалів

Table 2

Generalized data on water vapor adsorption
and dehydration of natural materials

Зразок	a_m , ммоль/г	$S_{\text{шт}}$, м ² /г	T_m , °C	Втрата маси, %		$m_{\text{шт}}$, ммоль/г
				25–110 °C	загальна	
П-Кл	1,53	100	100	2,4	12,0	2,7
П-Бент(Г)	1,96	127	120	4,2	13,6	2,0
П-Бент(Д)	3,11	202	150	4,8	15,2	3,4
П-Бент(К)	1,79	117	120	3,2	10,0	2,0
П-Тр(К-I)	0,92	60	100	1,7	8,0	1,5
П-Тр(К-II)	1,29	84	100	2,4	7,6	1,1
П-Тр(З)	0,43	28	100	—	—	—
П-Тр(М-II)	0,47	30	100	0,6	24,0	0,3

За допомогою кінетичного методу визначені послідовні константи стійкості нанесених хлоридних комплексів купруму(II), на основі яких дійшли висновку, що на трепелі і силікагелі формуються різні за складом, отже, за активністю хлоридні комплекси купруму(II) [19].

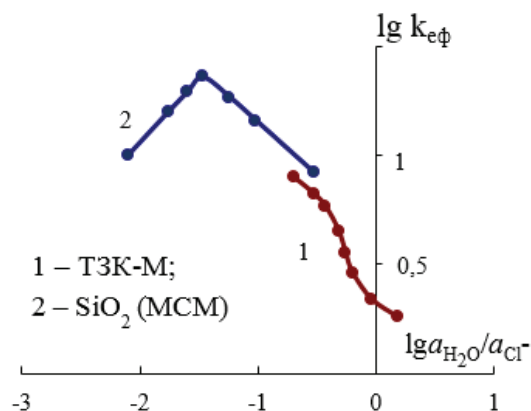
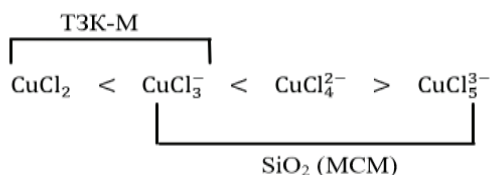
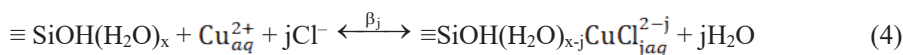


Рис. 1. Вплив $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ на ефективну константу швидкості окиснення фосфіну киснем в присутності комплексів купруму(II), закріплених на ТЗК-М (1) і SiO₂ (MCM) (2).

Fig. 1. Effect of $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{Cl}^-}$ on the effective rate constant of phosphine oxidation by oxygen in the presence of copper(II) complexes fixed on TZK-M (1) and SiO₂ (MSM) (2).

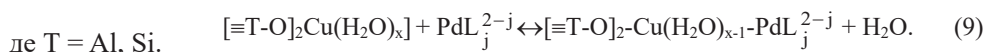
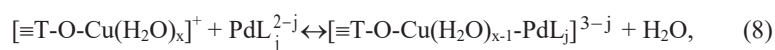
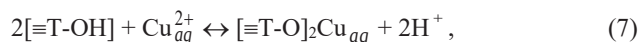


Фізико-хімічна модель була доповнена новими елементами при дослідженні активності купрум – паладієвих галогенідних комплексів, закріплених на носіях ТЗК-М і SiO_2 (МСМ) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем. Було встановлено, що адсорбовані молекули води виявляють різну протолітичну спроможність: у разі ТЗК-М активність іонів гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$) дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$, а у разі SiO_2 (МСМ) $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4 \cdot 10^{-3}$ [1]. При таких значеннях $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ купрум (II) знаходиться в акваформі на обох носіях, а паладій(II) гідролізується на поверхні трепелу. Вперше кінетичним методом рівноваги гідроксобромідних комплексів паладію(II) на носії ТЗК-М були досліджені в роботах [20, 21] присвячених окисненню монооксиду карбону. Гідроліз Pd(II) посилюється в результаті утворення проміжних карбонілбромідних комплексів і в системі встановлюється рівновага (5), відповідно до якої склад гідроксобромідних комплексів Pd(II) залежить від активностей гідроксонію ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$), води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) і бромід – іонів (a_{Br^-}). Для врахування впливу цих чинників на склад поверхневих комплексів запропоновано узагальнюючий термодинамічний параметр УТП = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$ (II):



Використання УТП – (II) було успішним для пояснення впливу різних носіїв на активність каталізатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-CuCl}_2\text{-NaBr-H}_2\text{O}/\bar{\text{S}}$ в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря (табл. 3).

Рациональність запропонованої нами фізико-хімічної моделі була також підтверджена на прикладах носіїв, що являють собою природні сорбенти, а саме цеолітів, бентонітів, трепелів та поліфазного базальтового туфу [22–27]. Істотно доповнило наші уявлення про формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів вивчення впливу носія на конкурентну адсорбцію та міцність зв'язування комплексних форм паладію(II) та купруму(II) з його поверхнею [28–32]. З урахуванням цих результатів формування купрум-паладієвого комплексу на кислотномодифікованих алюмосилікатних поверхнях можна представити так:



Таблиця 3

Вплив природи оксидного носія системи $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ на швидкість реакції окиснення CO киснем (W), активності води ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) та іонів водню ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$); $C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 6500 \text{ мг/м}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$

Table 3

The influence of the nature of the oxide support of the $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-KBr-H}_2\text{O}$ system on the rate of the CO oxidation reaction with oxygen (W), water activity ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) and hydrogen ions ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$); $C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 6500 \text{ mg/m}^3$; $t = 25^\circ\text{C}$

Носій	$W \cdot 10^2, \text{ моль/л} \cdot \text{хв}$	$S_{\text{пнт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$
$\text{SiO}_2(\text{МСМК})$	0,2	490	0,04	$4 \cdot 10^{-3}$	0,82
ТЗК-М	1,0	10	0,64	$2 \cdot 10^{-5}$	4,30
$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{д/х})$	3,0	120	0,42	$1 \cdot 10^{-7}$	6,71
$\text{Al}_2\text{O}_3 (1)$	3,5	-	0,17	$6 \cdot 10^{-6}$	4,20
$\text{Al}_2\text{O}_3 (2)$	3,0	250	0,26	$6,5 \cdot 10^{-7}$	5,42

Оскільки Cu(II) характеризується більшою спорідненістю до поверхні алюмосилікатів, ніж Pd(II), реакції (8) і (9) відбивають формування поверхневих біметалічних комплексів, в яких комплексний фрагмент PdLj слабо зв'язується з поверхневим купрум(II) через молекули (або молекулу) води. Було встановлено, що саме такі комплекси характеризуються найбільшою активністю в реакції окиснення CO [33–35].

Аналіз даних (рис. 2) про вплив УТП – II на константу швидкості реакції в стаціонарному режимі для серій 1–5 показав, що при варіюванні C_{Br^-} функціональні залежності $k_1 = f(\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-})$ є подібними та мають максимум. Для носіїв ЗН-Кл-0,5, ЗН-БТ(1*)-6 та ЗН-Бент(Д)-1 формування активних купрум-паладієвих комплексів відбувається в одній і тій же області значень УТП – II, тобто на цих носіях перебігають однакові реакції комплексоутворення та формуються активні комплекси однакового складу. У разі двох зразків трепелу поверхневі комплекси формуються при більших значеннях УТП та відбувається зміна складу активного комплексу. Треба зауважити, що крива 1 отримана при вмісті Pd(II) і Cu(II) в два рази більшому, ніж у разі кривих 2 і 3.

Питання, яке є дискусійними і на цей час, торкається впливу текстурних характеристик носія на активність гетерогенізованих металокомплексів. У разі закріплення металокомплексів, у більшості випадків, на відмінну від класичного гетерогенного каталізу, не спостерігається регулярна залежність активності від $S_{\text{пнт}}$ та об'єму пор. Ці параметри носія разом з фізико-хімічними властивостями відіграють суттєву роль тільки в тому випадку, коли молекули PH_3 , CO, SO_2 і O_3 активуються безпосередньо носієм. Прикладом є зростання активності каталізатора Cu(II)-Hg(II)/BBM окиснення фосфіну киснем зі збільшенням сумарного об'єму мікро-мезопор вуглецевого волокнистого матеріалу [36] (рис. 3). Якщо молекула інертна до носія, то можна отримати більш активні металокомплексні ка-

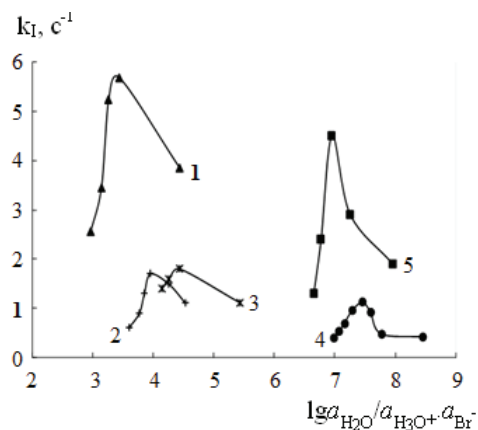


Рис. 2. Залежність константи швидкості k_I від $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} a_{Br^-}$ - окиснення CO киснем у стаціонарному режимі в присутності каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$.
 $\bar{S}$: 1-3Н-КЛ-0,5; 2-3Н-БТ(1)*-6; 3-3Н-Бент(Д)-1; 4 - H_2O -Тр(К-I); 5 - H_2O -Тр(К-II).

Fig. 2. Dependence of the rate constant k_I on $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} a_{Br^-}$ - oxidation of CO with oxygen in the steady-state mode in the presence of catalysts $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$.
 $\bar{S}$: 1-3Н-KI-0,5; 2-3Н-Bt(1)*-6; 3-3Н-Bent(D)-1; 4 - H_2O -Tr(K-I); 5 - H_2O -Tr(K-II).

талізатори на носіях із меншою питомою поверхнею. Наприклад, хлориди Pd(II) і Cu(II) на трепелі ($S_{\text{пит}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$) більш активні в реакції окиснення CO, ніж на SiO_2 (MCM) - $S_{\text{пит}} = 490 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3).

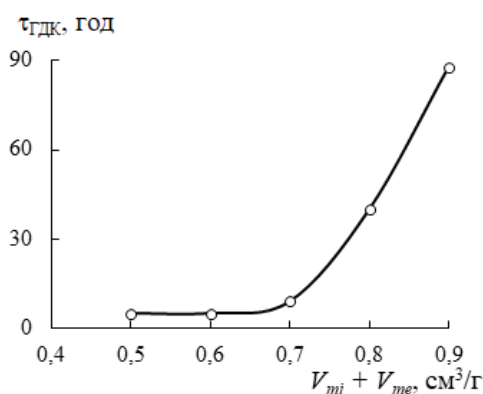


Рис. 3. Вплив сумарного об'єму пор ВВМ на час захисної дії каталізатора $HgCl_2-CuCl_2/ВВМ$ окиснення фосфіну киснем.

Fig. 3. Influence of the total pore volume of the CFM on the time of protective action of the $HgCl_2-CuCl_2/CFM$ catalyst for the oxidation of phosphine with oxygen.

Інший приклад, каталізатор Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ окиснення CO на основі бентоніту із Дашуковського родовища має найбільшу $S_{\text{шт}} = 152 \text{ м}^2/\text{г}$, але ступінь конверсії CO у стаціонарному режимі дорівнює нулю.

Носій	П-Бент (I)	П-Бент (K)	П-Бент (Г)
$S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	152,0	111,0	120,0
$\eta_{\text{ст}}, \%$	0	58,0	57

Як показано вище, фізико-хімічні властивості носія впливають на склад поверхневих комплексів, а отже на їх активність.

2.2. Вплив природи лігандів на активність металокомплексних каталізаторів

Оскільки редокс-процеси за участю молекул PH_3 , Co , SO_2 і O_3 і металокомплексів відбуваються за внутрішньосферним механізмом, то природа місткового ліганду суттєво впливає на швидкість реакції [13,14].

У біметальних купрум-паладієвих композиціях галогенід-іони формують координаційну сферу як Pd(II), так і Cu(II). Оскільки галогенідні комплекси паладію(II) мають у багато разів більші константи стійкості, ніж купрум(II), то за умов низьких концентрацій галогенід-іонів (10^{-5} – 10^{-4} моль/г) можна прийняти, що з варію-

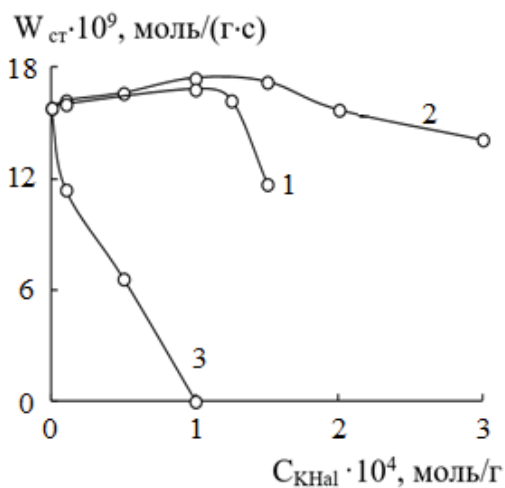


Рис. 4. Залежність $W_{\text{ст}}$ від концентрації KCl (1), KBr (2), KI (3) в складі композиції $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal/H-CLI-0,5}$ (KHal = KCl, KBr, KI).
 $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Fig. 4. Dependence of $W_{\text{ст}}$ on the concentration of KCl (1), KBr (2), KI (3) in the composition $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-KHal/H-CLI-0,5}$ (KHal = KCl, KBr, KI). $C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

ванням концентрації галогенід-іонів буде змінюватися переважно склад координаційної сфери паладію(II).

Дослідження показали, що природа галогенід-іону значно впливає на кінетику реакції окиснення CO. Якщо в присутності Cl⁻, Br⁻ -іонів в межах варіювання їхніх концентрацій зберігається стаціонарний режим, то в присутності I⁻ -іонів при $C_{KI} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г реакція перебігає без встановлення стаціонарного режиму. Залежності $W_{ст} = f(C_{KHal})$ (рис. 4) також відрізняються: у разі Cl⁻, Br⁻ -іонів вони проходять через максимум, а йодид-іони гальмують реакцію. В присутності бромід-іонів досягається найвищий ступінь перетворення CO (97%), при якій $C_{CO}^K = 10$ мг/м³, що є меншим за ГПК_{CO}.

Композиція K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/П-Бент(Д) виявила каталітичні властивості в реакції розкладання озону [37]. Галогенід-іони утворюють більш стійкі комплекси з паладієм(II), а йодид-іони здатні відновлювати Cu(II) до Cu(I) ($\varphi_{I_2/2I^-} = 0,54$ В), тому важливо порівняти вплив природи галогенід-іону на кінетику розкладання озону в присутності K₂PdCl₄-Cu(NO₃)₂-KHal/П-Бент(Д)-композиції. Встановлено (рис. 5), що через перелічені причини найбільшу активність виявляє система, що містить бромід-іони. Аналогічний ефект бромід-іонів виявлено у разі окиснення CO.

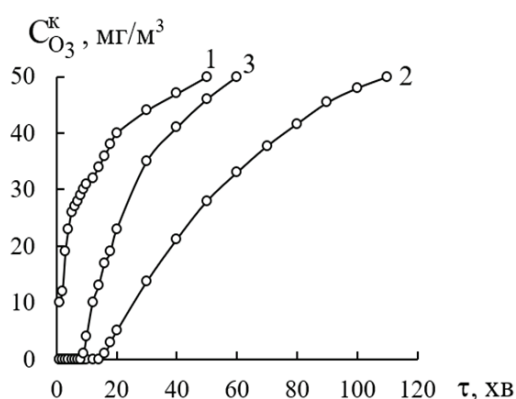


Рис. 5. Зміна C_{CO}^K у часі в реакції розкладання озону композиціями Pd(II)-Cu(II)-KHal/П-Бент(Д): 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI.

$C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KHal} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^I = 100$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с.

Fig. 5. Change in C_{CO}^f over time in the reaction of ozone decomposition by compositions Pd(II)-Cu(II)-KHal/N-Bent(D): 1 – KCl; 2 – KBr; 3 – KI.

$C_{Pd(II)} = 1,02 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 0,59 \cdot 10^{-5}$; $C_{KHal} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^in = 100$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s.

Досліджено вплив галогенід-іонів на активність композиції CuCl₂/П-Кл за умови $C_{SO_2}^I = 250$ мг/м³ [38]. На рис. 6 показана зміна кінцевої концентрації діоксиду сульфору у часі при окисненні SO₂ киснем повітря в присутності композицій CuCl₂-КХ/П-Кл, де Х = Cl⁻, Br⁻, I⁻. Видно, що в присутності Br⁻, I⁻ -іонів через деякий час процес відбувається в стаціонарному режимі. Параметри реакції зростають у ряді

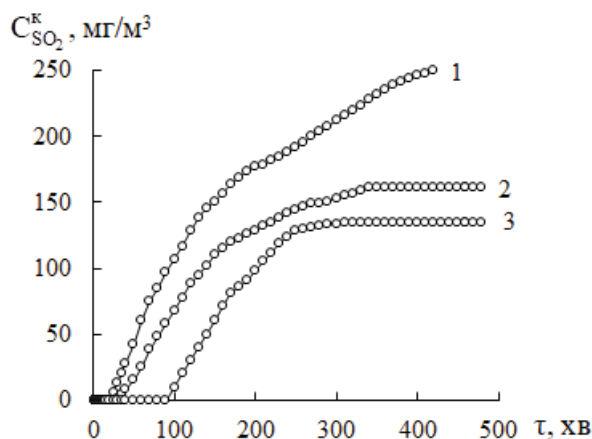
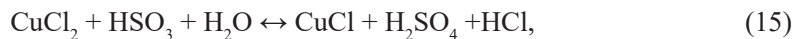
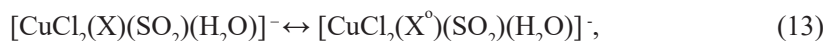
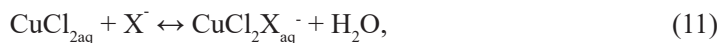
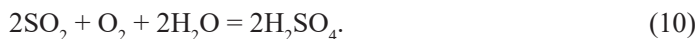


Рис. 6. Кінетичні криві окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності композицій $\text{CuCl}_2\text{-KX/PI-Cl}$:
 $X = 1 - \text{Cl}^-$, $2 - \text{Br}^-$, $3 - \text{I}^-$

Fig. 6. Kinetic curves of sulfur dioxide oxidation by oxygen in the presence of compositions $\text{CuCl}_2\text{-KX/N-ClI}$:
 $X = 1 - \text{Cl}^-$, $2 - \text{Br}^-$, $3 - \text{I}^-$

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Отримані дані добре корелюють з уявленнями про внутрішньосферний механізм, в основу якого покладена ідея участі ліганда в переносі електрона між відновником та окисником.

З огляду на отримані нами закономірності реакції (10) та загальні уявлення про каталітичне окиснення діоксиду сульфуру киснем у присутності галогенідних комплексів Cu(II) , можна зробити висновок про формування на поверхні кліноптилоліту змішаних хлоробромідних та хлоройодидних комплексів купруму(II), які беруть участь у внутрішньосферних перетвореннях за наступною схемою:



де $X = \text{Br}^-, \text{I}^-$.

За цією схемою в інтермедіаті (13) іон X^- виконує роль місткового ліганда та віддає електрон купруму(II) і перетворюється в радикал X^0 , який за лімітуючою стадією (14) за участю молекули води окиснює діоксид сульфуру до радикала HSO_3 , подальше доокиснення якого до H_2SO_4 відбувається швидко (15). Регенерація Cu(II) та повернення його в процес відбувається за рахунок (16), яка також перебігає через декілька стадій [13].

2.3. Вплив фазового складу та морфології носіїв на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

Оскільки природні матеріали є поліфазними, то різні способи обробки носіїв приводять до зміни співвідношення фаз, а також формування нових фаз. Так, при інтерпретації дифрактограм природного (П-Тр(К-І)), гідротермально H_2O -Тр(К-І) та термічно модифікованого трепелу було встановлено, що зразки H_2O -Тр(К-І) і 300-Тр(К-І) на відміну від зразка П-Тр(К-І), включають переважно фази α -тридиміту і β -кристобаліту, розмір кристалітів яких лежить в межах 9–18 нм (табл. 4).

Таблиця 4

Узагальнені дані про властивості модифікованого трепелу (К-І) та їх вплив на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{CO}^n = 300 \text{ мг/м}^3$$

Table 4

Generalized data on the properties of modified tripoli (K-I) and their effect on the activity of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$

$$C_{Pd(II)} = 3,05 \cdot 10^{-5}; C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}; C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{CO}^{in} = 300 \text{ mg/m}^3$$

Параметр	П-Тр(К-І)	H_2O -Тр(К-І)	300-Тр(К-І)
$\Sigma \alpha$ -трид + β -крист, мас. %	53,0	93,4	92,8
$S_{\text{пит}}$, м ² /г	96,0	92	79,0
a_{H_2O} при $a = 1$ ммоль/г	0,09	0,20	0,18
pH _{ст}	8,75	8,11	9,0
УТП = $\lg a_{H_2O} / a_{H_3O^+} \cdot a_{Br^-}$	7,40	7,11	7,95
C_{CO}^K (ст), мг/м ³	14	2	3
k_1 , с ⁻¹	3,5	5,7	5,2
$\eta_{ст}$, %	95,3	99	99
$W_{ст} \cdot 10^9$, моль/Г·с	17,2	17,9	17,8
n	4,8	5,0	5,0

Убування величини $S_{\text{пит}}$ з 96 до 79 м²/г в ряду П-Тр(К-І) > H_2O -Тр(К-І) > 300-Тр(К-І) не корелює зі зростанням активності каталізатора. З огляду на значення активності води (a_{H_2O}) для зразків каталізатора та pH_{ст} суспензії для вихідних носіїв розраховані параметри УТП-ІІ. Видно, що максимальна каталітична активність відповідає значенню УТП = 7,11 у разі носія H_2O -Тр(К-І), а різниця в значеннях УТП для зразків H_2O -Тр(К-І) і 300-Тр(К-І) майже не впливає на активність каталізатора. Очевидно, співвідношення фаз (α -SiO₂, α -тридиміт і β -кристобаліт) відіграє суттєвий вплив на активність каталізатора. За умови близьких значень УТП для П-Тр(К-І) та H_2O -Тр(К-І) каталізатор на основі H_2O -Тр(К-І) має вищу активність (рис. 7).

Отже, при одному і тому ж співвідношенні Pd(II), Cu(II) і Br⁻ іонів каталітична активність купрум-паладієвих комплексів при окисненні СО киснем у ста-

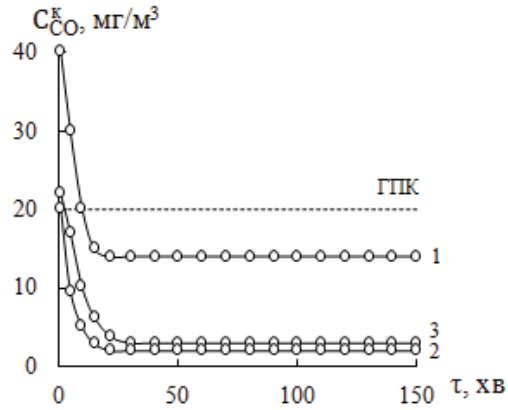


Рис. 7. Кінетичні криві окиснення CO киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
1 – П-Тр(К-І), 2 – H₂O-Тр(К-І); 3 – 300-Тр(К-І). Умови табл. 4

Fig. 7. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
1 – N-Tr (K-I), 2 – H₂O-Tr(K-I); 3 – 300-Tr(K-I). Conditions of Table 4

ціонарному режимі убуває від 99 до 95% у такій послідовності: H₂O-Тр(К-І) $\approx$ 300-Тр(К-І) > П-Тр(К-І).

Другий яскравий приклад [16, 17] демонструє вплив кислотної обробки флогопітового концентрату на співвідношення фаз флогопіту, клінохлору, діопсиду та тремоліту (рис. 8).

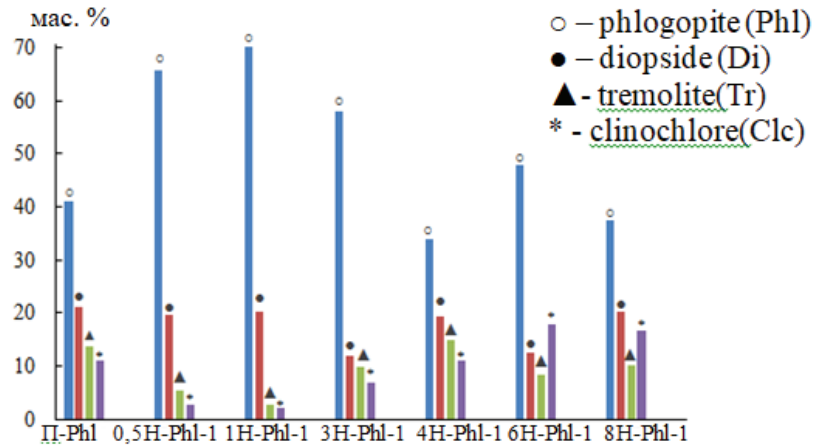


Рис. 8. Вплив кислотного модифікування на вміст фаз у флогопітовому концентраті.
Позначення: ○ – Phl; ● – Di; ▲ – Tr; * – Clc.

Fig. 8. The effect of acid modification on the phase content in phlogopite concentrate.
Marking: ○ – Phl; ● – Di; ▲ – Tr; * – Clc.

Видно, що зі збільшенням концентрації нітратної кислоти вміст фази флогопіту проходить через максимум, а вміст клінохлору, який є структурно-подібним флогопіту, зростає. Очевидно, це є одним із факторів, що позитивно впливає на активність каталізатора, яка збільшується в наступній послідовності: 3Н-Phl-1 (53) < 4Н-Phl-1 (80) < 6Н-Phl-1 (91) < 8Н-Phl-1 (95) (рис. 9).

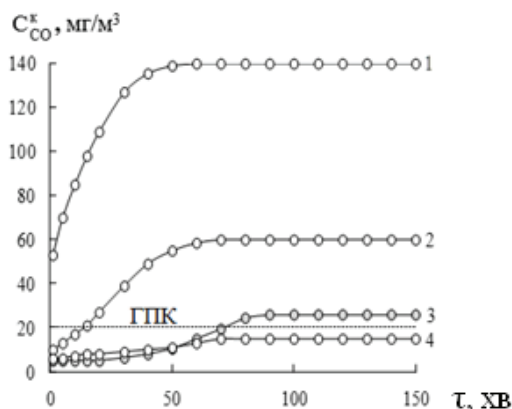


Рис. 9. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
 $\bar{S} = \bar{X}H\text{-Phl-1}$: 1–3Н-Phl-1; 2–4Н-Phl-1; 3–6Н-Phl-1; 4–8Н-Phl-1. $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г; $C_{CO}^{\text{in}} = 300$ мг/м³.

Fig. 9. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$:
 $\bar{S} = \bar{X}H\text{-Phl-1}$: 1–3H-Phl-1; 2–4H-Phl-1; 3–6H-Phl-1; 4–8H-Phl-1. $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$;
 $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ mol/g; $C_{CO}^{\text{in}} = 300$ mg/m³.

У разі кислотної обробки термічно-спученого флогопіту вміст флогопіту зменшується з 80 мас% до 15 мас%, в той же час вміст діюсиду зростає з 7% до майже 50%, відбувається інтенсивне вилучення магнію, алюмінію та формування наносиліки, на якій формується купрум-паладієвий каталізатор, що забезпечує 98–100% конверсії монооксиду карбону (рис. 10). Активність каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ збільшується в наступній послідовності: 1Н-ТС-Phl-1 (68) < 2Н-ТС-Phl-1 (86) < 3Н-ТС-Phl-1 (98) = 6Н-ТС-Phl-1 (98) < 8Н-ТС-Phl-1 (100).

Вплив фазового складу та морфології зразків продемонструємо на прикладі бентонітів із різних родовищ України. Всі зразки у своєму складі містять монтморилоніт (М) і α -кварц SiO_2 (Q). Але у складі Дашуковського бентоніту, є фаза кальциту (С), а у складі Горбського бентоніту фази каолініту(К) та α -тридиміту (рис. 11).

За даними СЕМ (рис. 12) фаза монтморилоніту має типову форму пластівців, а у разі Горбського бентоніту чітко виявляються трубчасті утворення зі щільними порами, що свідчить про біогенне походження силіцію в α -тридимітовій фазі. Ці фактори суттєво впливають на фізико-хімічні характеристики бентонітів, на значення УТП та активність Cu-Pd-каталізатора (рис. 13, табл. 5) Найбільшу ступінь конверсії СО (87%) має каталізатор саме на бентоніті із Горбського родовища.

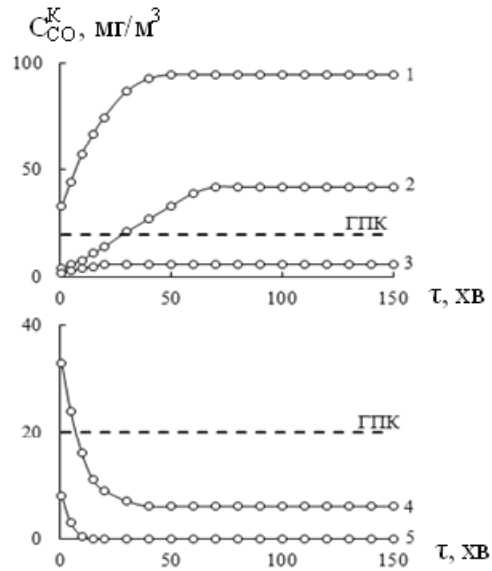


Рис. 10. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$: $\bar{S}$ = $\bar{X}$ H-TC-Phl-1: 1–1H-TC-Phl-1; 2–2H-TC-Phl-1; 3–3H-TC-Phl-1; 4–6H-TC-Phl-1; 5–8H-TC-Phl-1
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с.

Fig. 10. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of catalysts Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$: $\bar{S}$ = $\bar{X}$ H-TC-Phl-1: 1–1H-TC-Phl-1; 2–2H-TC-Phl-1; 3–3H-TC-Phl-1; 4–6H-TC-Phl-1; 5–8H-TC-Phl-1
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 5,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s.

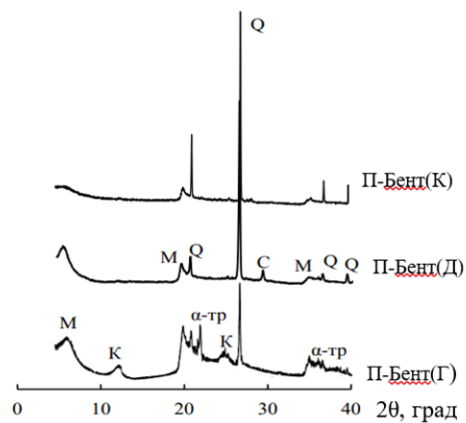


Рис. 11. Дифрактограми зразків бентонітів.

Fig. 11. Diffraction patterns of bentonite samples.

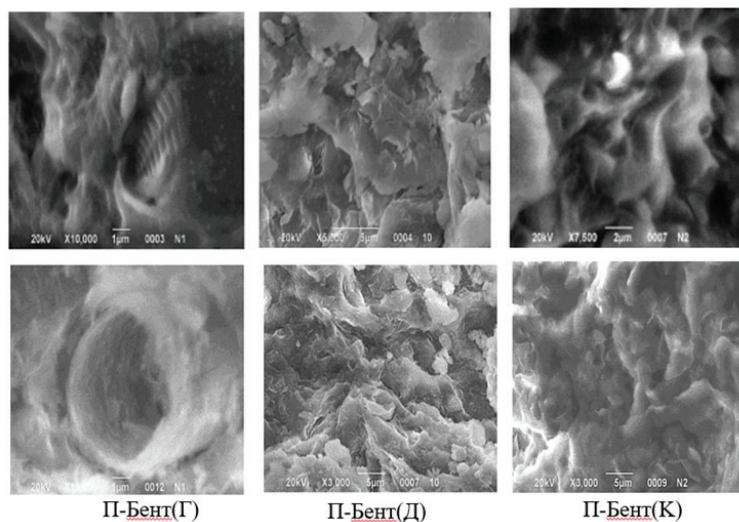


Рис. 12. СЕМ-зображення природних бентонітів.

Fig. 12. SEM images of natural bentonites.

Таблиця 5

Узагальнені дані про властивості природних бентонітів та їх вплив на активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Бент

Table 5

Generalized data on the properties of natural bentonites and their effect on the activity of catalysts Pd(II)-Cu(II)/N-Bent

Параметр	Каталізатор Pd(II)-Cu(II)/П-Бент		
	П-Бент(Г)	П-Бент(К)	П-Бент(Д)
D, нм	27,0	19,0	30,0
$S_{\text{шт}}, \text{м}^2/\text{г}$	120	111	152
$a_{\text{H}_2\text{O}}$ при $a = 2$ ммоль/г	0,19	0,22	0,06
pH _{ст}	4,88	6,21	8,97
$\text{УТП} = \lg a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}$	3,84	5,38	8,53
$\eta_{\text{ст}}, \%$	87,0	58,0	0
n	4,9	3,3	0,5

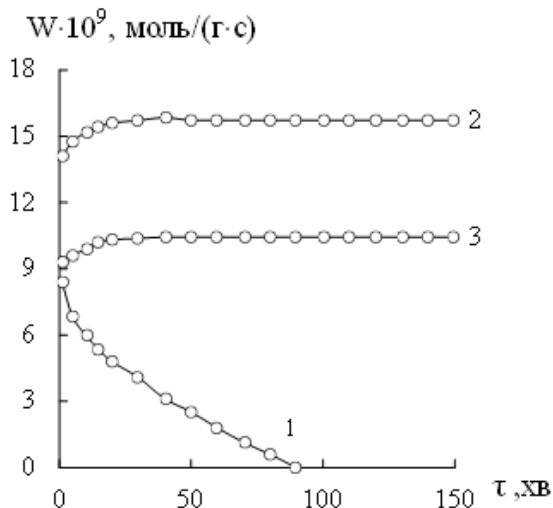


Рис. 13. Кінетичні криві окиснення СО киснем в присутності зразків $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/N-Bent$: 1 – N-Бент(Д); 2 – N-Бент(К); 3 – N-Бент(Г).
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^{in} = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C.

Fig. 13. Kinetic curves of CO oxidation by oxygen in the presence of samples $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/N-Bent$: 1 – N-Bent(D); 2 – N-Bent(K); 3 – N-Bent(G).
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °C.

2.4. Синергетичний ефект Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення СО і SO₂

Сполуки Pd(II) і Cu(II) тільки за умов спільної дії виявляють каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону [1]. Прояв синергетичного ефекту визначають шляхом варіювання співвідношення Pd(II): Cu(II).

Як приклад, наведено результати дослідження впливу $C_{Cu(II)}$ у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$. Кінетичні криві, які отримані при варіюванні $C_{Cu(II)}$ від 0 до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г, приведені на рис. 14; результати узагальнені в табл. 6. Встановлено, що за умови $C_{Cu(II)} = 0$ та $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/г відбувається окиснення монооксиду карбону, але ступінь конверсії дуже низька ($\eta_{ст} = 9\%$). Втім зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г початкова швидкість реакції (W_p) зростає майже пропорційно, а у разі $W_{ст}$ така залежність не виконується.

Ця серія чітко продемонструвала наявність синергетичного ефекту Pd(II) і Cu(II) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем, який доведено в багатьох роботах [1, 15–17]. Константу синергізму (K_s) оцінили по значенням $\eta_{ст}$.

Для цього брали відношення $K_s = \frac{\eta_{ст}(Pd+Cu)}{\eta_{ст}(Pd) + \eta_{ст}(Cu)}$. Видно, що $K_s > 1$ (позитивний синергізм) та зі збільшенням $C_{Cu(II)}$ константа синергізму зростає.

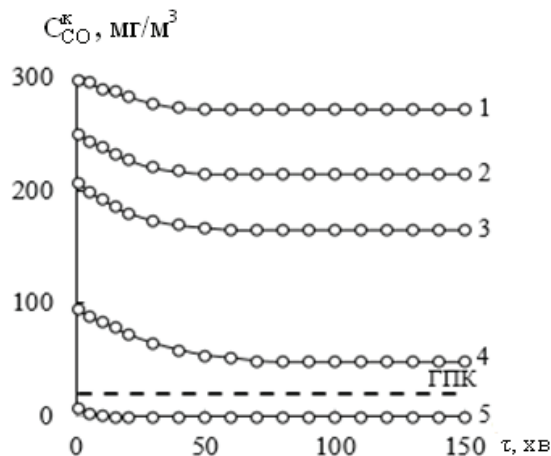


Рис. 14. Зміна C_{CO}^k у часі в реакції окиснення CO киснем при різному вмісті нітрату купруму(II) в зразках $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$.

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г: 1–0; 2–1,17; 3–2,9; 4–4,7; 5–5,9
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³

Fig. 14. Change in C_{CO}^f over time in the reaction of oxidation of CO by oxygen at different contents of cuprum(II) nitrate in the samples $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$.

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, mol/g: 1–0; 2–1,17; 3–2,9; 4–4,7; 5–5,9
 $C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³

Таблиця 6

Вплив концентрації купруму(II) у складі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ на кінетичні параметри реакції окиснення CO

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^n = 300$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C

Table 6

Effect of copper(II) concentration in the composition $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/8H-TC-PhI-1$ on the kinetic parameters of the oxidation reaction CO

$C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$; $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g; $C_{CO}^{in} = 300$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °C

$C_{Cu(II)} \cdot 10^5$, моль/г	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^k , мг/м ³ стаціонарний режим	η_{cr} , %	$C_{Cu(II)} : C_{Pd(II)}$	K_s
	W_n	W_{cr}				
0	0,18	1,68	272	9	-	-
1,17	3,00	5,10	215	28	0,43	3,1
2,9	5,58	8,10	165	45	1,06	5,0
4,7	12,30	15,12	48	84	1,73	9,3
5,9	17,52	18,00	0	100	2,17	11,1

Вперше досліджено синергетичний ефект сполук Pd(II) і Cu(II) закріплених на різних носіях в реакції окиснення діоксиду сульфуру. Як приклад, рис. 15 демонструє динаміку поглинання SO_2 монометальними композиціями Cu(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (1), Pd(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (2) та біметальною композицією Pd(II)-Cu(II)-KBr/ $\bar{\text{S}}$ (3), ($\bar{\text{S}}$ – 6Н-ТС-PhI-1 – термічно-спучений флогопіт, модифікований 6М HNO_3 впродовж 1 години рефлакс-методом). Узагальнені результати наведені в табл. 7.

Таблиця 7

Параметри реакції окиснення SO_2 киснем в присутності моно- та біметальних композицій на основі кислотного-модифікованого термічно-спученого флогопіту

$$C_{\text{CO}}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Table 7

Reaction parameters of SO_2 oxidation by oxygen in the presence of mono- and bimetallic compositions based on acid-modified thermally swollen phlogopite

$$C_{\text{CO}}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Композиція	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	$Q_{\text{експ}} \cdot 10^4$, моль SO_2	K_s	n
Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	5	15	1,21	-	
Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	15	30	1,84	-	
Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1	100	120	3,61	2,7	2,7

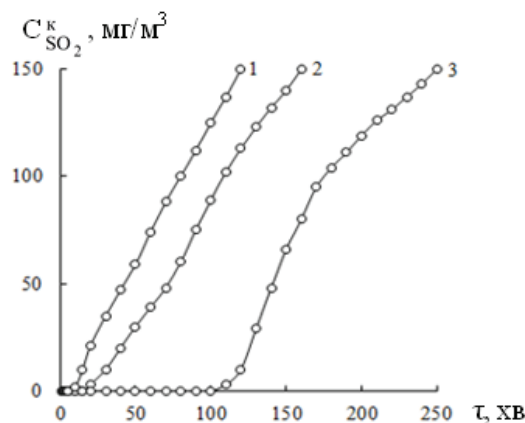


Рис. 15. Зміна $C_{\text{SO}_2}^k$ у часі при окисненні SO_2 киснем в присутності монометальних Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (1), Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (2) і біметальної композиції Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (3), закріплених на кислотно-модифікованому термічно-спученому флогопіті.

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}; C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; t = 20^\circ \text{C}.$$

Fig. 15. Change in $C_{\text{SO}_2}^k$ over time in the oxidation of SO_2 by oxygen in the presence of monometallic Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (1), Pd(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (2) and bimetallic compositions Pd(II)-Cu(II)-KBr/6H-TC-PhI-1 (3), fixed on acid-modified thermally swollen phlogopite.

$$C_{\text{Pd(II)}} = 2,72 \cdot 10^{-5}; C_{\text{Cu(II)}} = 5,9 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBr}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}; C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; t = 20^\circ \text{C}.$$

Видно, що синергетичний ефект в біметальній композиції приводить до суттєвого зростання часу захисної дії ($\tau_{\text{ГПК}}$) та кількості поглиненого діоксиду сульфуру ($Q_{\text{екп}}$).

3. Наноструктуровані оксиди металів – каталізатори редокс-реакцій

Значна кількість публікацій присвячена дослідженню каталітичної активності поліморфних форм діоксиду мангану в реакції розкладання озону. Серед яких, криптомелан (OMS-2) виявляє найбільшу активність [39–45]. Умови синтезу криптомелану суттєво впливають на його активність. Нами систематично досліджено активність криптомелану, отриманого різними способами, а саме відновленням перманганату калію (KMnO_4) мурашиною кислотою (2S-Mn), малеїною кислотою (6S-Mn, гель-метод) та сполуками Mn(II) за різних умов – рефлакс, твердофазна реакція, сплавлення солей (схема 3). В результаті крім зразків 2S-Mn і 3S-Mn, отримали криптомелан з розміром кристалітів 14–16 нм (табл. 8).

Термохімічні дослідження показали, що повітряно-сухі зразки містять фізично адсорбовану воду, яка видаляється при температурах 70–170 °C.

Отже адсорбована вода є елементом реакційного середовища та при контакті з основним та кислотними центрами Льюїса формує кислотне або лужне середовище (рівноважне значення pH знаходиться в області 3–11,6). Ізотерми адсорбції пари води використовували для визначення активності адсорбованої води [42].

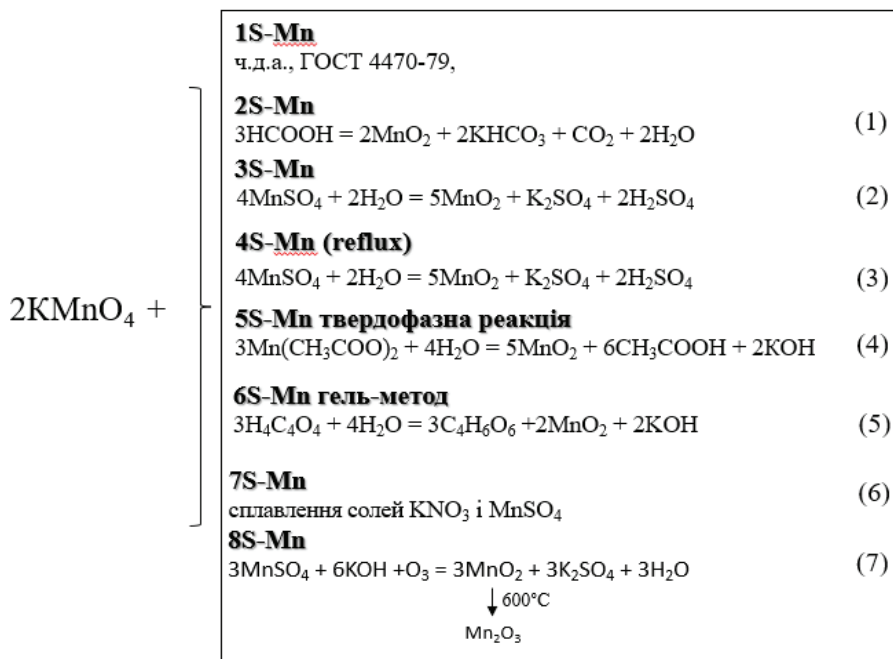


Схема 3. Синтез зразків криптомелану.

Scheme 3. Synthesis of cryptomelane samples.

Таблиця 8

Фазовий склад і характеристики фаз в зразках MnO_2

Table 8

Phase composition and phase characteristics in MnO_2 samples

Зразок	Фаза	Вміст фази, мас. %	Розмір кристалітів, нм
1S-Mn	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (біксбіт)	30,0(3)	87
	$\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзит)	48,7(6)	2
	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	19,6(3)	7
2S-Mn	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	97,0 (1)	3
3S-Mn	$\varepsilon\text{-MnO}_2$ (актенскіт)	97,0 (1)	3
4S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	90,5(3)	15
	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Ht}$ (біксбіт)	9,49(2)	66
5S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	85,3(4)	16
	$\beta\text{-MnO}_2$ (піролюзит)	14,72(4)	28
6S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	100,0(4)	36
7S-Mn	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (криptomелан)	100,0 (1)	14
8S-Mn	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Ht}$ (біксбіт)	100,0(5)	66

Кінетика розкладання озону зразками криptomелану (рис. 16) показує суттєві відмінності.

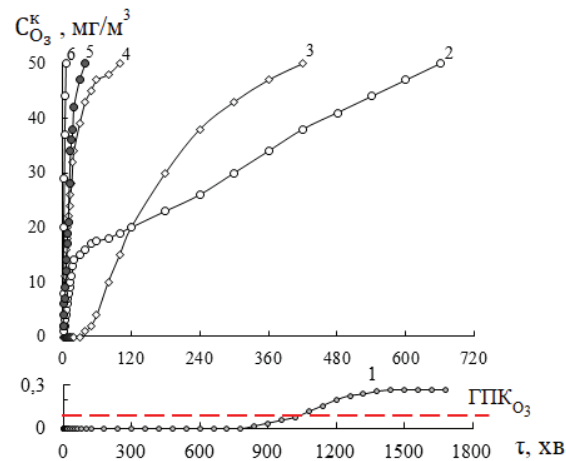


Рис. 16. Зміна $C_{\text{O}_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками: 1–7S-Mn; 2–6S-Mn; 3–4S-Mn; 4–5S-Mn; 5–8S-Mn; 6–1S-Mn. $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 0,5 \text{ г}$.

Fig. 16. Change in $C_{\text{O}_3}^k$ during ozone decomposition by samples: 1–7S-Mn; 2–6S-Mn; 3–4S-Mn; 4–5S-Mn; 5–8S-Mn; 6–1S-Mn. $C_{\text{O}_3}^{\text{in}} = 100 \text{ mg/m}^3$; $m_k = 0,5 \text{ g}$.

Звісно, що каталітична активність криптомелану залежить від багатьох факторів, але ми вперше застосували узагальнюючий термодинамічний параметр (УТП-III), який враховує термодинамічну активність води та іонів гідроксонію та встановили, що при значенні УТП = 5,4 досягається найбільша кількість озону, що прореагувала та найбільший час захисної дії зразка криптомелану, отриманого методом сплавлення (табл. 9).

В реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності зразків криптомелану стаціонарний режим відсутній, що пояснюється відновленням Mn(IV) до Mn(II) та утворенням (MnSO₄), що підтверджено методом РФА [44].

Таблиця 9

Узагальнені дані про властивості зразка криптомелану,
отриманого методом сплавлення

Table 9

Generalized data on the properties of a cryptomelane sample obtained by fusion

Зразок / Властивість	4S-Mn рефлакс	7S-Mn сплавлення	6S-Mn золь-гель	5S-Mn тверда фаза
УТП = $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+}$	2,87	5,40	7,10	11,50
$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	30	1055	1	1
$Q_{\text{дос}} \cdot 10^3$, моль O ₃	2,20	4,86	1,73	0,22

4. Приклади утилізації нанодисперсних частинок, синтезованих в процесах зварювання металів

Зварювальне виробництво характеризується великими обсягами утворення нанодисперсних відходів, утилізація яких є досить складною задачею. Свого часу над розв'язанням цієї проблеми успішно працював доцент кафедри загальної хімії та полімерів Іванченко Петро Олексійович, який зосередив свої зусилля головно на використанні наноматеріалів як наповнювачі полімерів та блочні високотемпературні каталізатори окиснення летких органічних сполук [46, 47].

Нами досліджено фазовий склад, фізико-хімічні властивості твердої складової зварювального аерозолі, отриманого із різних матеріалів і визначено їх активність в реакції розкладання озону, який в значній кількості утворюється в процесі зварювальних робіт. Встановлено, що каталітично активними формами є поліморфні оксиди Fe(III), а саме α -Fe₂O₃ (гетит), γ -Fe₂O₃ (магеміт) та Fe₃O₄ (магнетит) [48–56].

Як приклад, на рис. 17 показана кінетика розкладання озону в присутності нанооксидів феруму, отриманих із різних електродів зварювання АНО-4 (а) і ЦЛ-11 (б). Видно, що при концентрації озону 1 мг/м³ найбільший час захисної дії (3000 хв) демонструє наноматеріал, отриманий при використанні електроду АНО-4.

В цілому виконано великий обсяг досліджень, результати яких узагальнені в зарубіжній колективній монографії [56], та в монографії нашого видання [3].

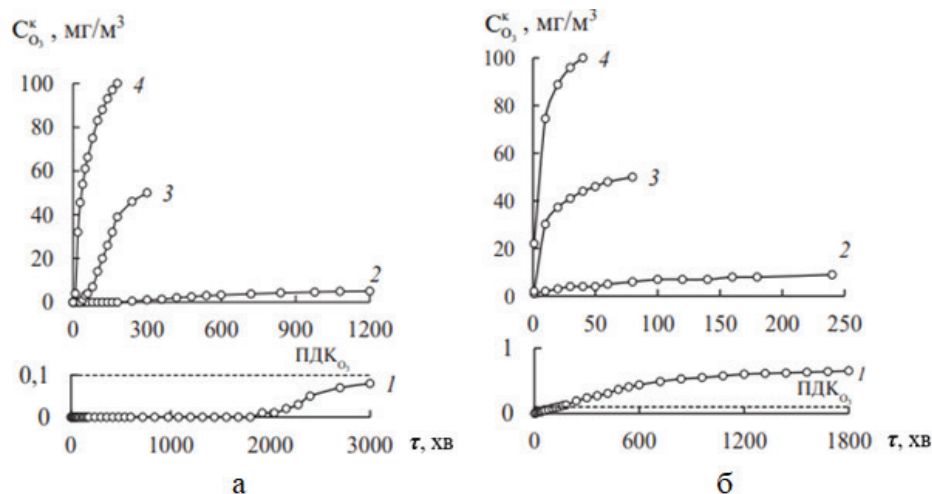


Рис. 17. Зміна $C_{O_3}^k$ у часі при розкладанні озону зразками АНО-4 (а). та ЦЛ-11 (б) за різних $C_{O_3}^{in}$, мг/м³: 1–1; 2–10; 3–50; 4–100. $m_k = 0,5$ г; $U = 3,2$ см/с.

Fig. 17. Change in $C_{O_3}^k$ during ozone decomposition by samples ANO-4 (a). and CL-11 (б) by different $C_{O_3}^{in}$, mg/m³: 1–1; 2–10; 3–50; 4–100. $m_k = 0,5$ g; $U = 3,2$ cm/s.

5. Приклади реалізації результатів дослідження

Вперше каталізатор окиснення фосфіну з часом захисної дії 50–60 годин застосований в респіраторі «Сніжок ГП-Є» для робітників фосфорної промисловості, агропромислового комплексу та інших підприємств

Каталізатори окиснення фосфіну та монооксиду карбону в установках для подачі очищеного повітря в кабіні кранівників (УВК-100).

Каталізатор розкладання озону в установках очистки повітря в зварювальному виробництві (Мрія-1).

Каталізатори окиснення СО в полегшених респіраторах та пристроях.

Створена та діє наукова школа «Металокомплексні сполуки в каталізі» В рамках наукової школи захищено 2 докторські дисертації (Ракитська Т.Л.; Кіосе Т.О.); 9 кандидатських дисертацій (Паїна (Волкова) В.Я.; Бандурко О.Ю.; Редько Т.Д.; Раскола Л.А.; Труба А.С.; Кіосе Т.О.; Джига Г.М.; Голубчик Х.О.; Назар А.П.); наукових праць понад 500, з них 300 статей (120 в БД SCOPUS), 5 монографій; 5 розділів в зарубіжних колективних монографіях; 90 патентів, інше – тези доповідей.

Протягом всіх років велика увага приділялася впровадженню результатів дослідження в учбовий процес [57–59].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Volkova V. Ya. Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide. – Odesa: Ecology, 2005. – 191 p.
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture. – Odesa: Astroprint, 2012. – 208 p.

- 3 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A.-A. Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods. – Odesa: Astroprint, 2020. – 224 p.
- 4 Бреї В.В., Власенко Н.В. Каталіз як справа життя: до 100-річчя від дня народження члена-кореспондента НАН України В.М. Власенка // *Visnik Nacionalnoi Akademii Nauk Ukraini.* – 2021. – N11. – С. 61–71. <https://doi.org/10.15407/vsn2021.11.061>
- 5 Vlasenko V.M. Ecological catalysis. – Kyiv: Nauk. dumka, 2010. – 238 p.
- 6 Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. Oxidation of phosphine and carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts // XII Ukrainian Rep. Conf. on Physical Chemistry: Abstracts of reports. – Kyiv: Nauk. Dumka, 1977. – P. 153–154.
- 7 Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Paina V. Ya. On low-temperature oxidation of carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts // *Izvestiya vyssh. uch. zavedeniya* // Chem. Chem. Technol. – 1978. – Vol. 21, N7. – P. 1007–1010.
- 8 Farrauto R.J., Heck R.M. Environmental catalysis into the 21st century // *Catal. Today.* – 2000. – Vol. 55, N1. – P. 179–187. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00237-0)
- 9 Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P. Environmental catalysis: trends and outlook // *Catal. Today.* – 2002. – Vol. 75, N1. – P. 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00037-8)
- 10 Garin F. Environmental catalysis – Review // *Catal. Today.* – 2004. – Vol. 89, N3. – P. 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.002>
- 11 Rakitskaya T., Ennan A. Ecological catalysis: Theory and practice // *Ecological Chemistry. Abstracts of the Third International Conference.* – Moldova, 2005. – P. 232.
- 12 Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A. Conceptual approaches to the development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2020. – Vol. 25, N4. – P. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
- 13 Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A. Ligand catalysis is oxidative reduction reactions in aqueous solutions. – Alma-Ata: Science KazSSR, 1972. – 336 p.
- 14 Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. Proton-aproton catalysis. – Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1975. – 245 p.
- 15 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A.-A. Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment // *Handbook of Research on Water Sciences and Society.* IGI Global, Hershey. – 2022. – Ch. 21. – P. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
- 16 Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen // *Chem. J. Moldova.* – 2022. – Vol. 17, N1. – P. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
- 17 Rakitskaya T., Nazar A., Kiose T., Truba A. Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen // *Appl. Nanosci.* – 2023. – Vol. 13. – P. 6777–6786. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
- 18 Ракітська Т.Л. Теоретичні основи розробки нанесених металокомплексних каталізаторів // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 5–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44542](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44542)
- 19 Ракітская Т.Л., Абрамова Н.Н., Редько Т.Д. Влияние природы оксидного носителя на состав и каталитическую активность хлоридных комплексов Cu (II) в реакции окисления фосфина кислородом // *Кинетика и катализ.* – 1989. – Т. 30, № 5. – С. 1084–1088.
- 20 Paina V. Ya. Oxidation of carbon(II) monoxide with oxygen in the presence of palladium(II) and copper(II) halide complexes supported on oxide supports. *Dis. ... cand. chem. sci.* 11.00.11. – Odesa, 1988. – 212 p.
- 21 Ракітская Т.Л., Паїна В.Я., Эннан А.А. Состав и каталитическая активность гидрособромидных комплексов палладия(II) в реакциях окисления монооксида углерода // *Координац. химия.* – 1987. – Т. 13, № 10. – С. 1393–1397.
- 22 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiba A.M., Volkova V. Ya., Golubchik K. O. State of the art and prospects for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide for respiratory use. III. Supported metal complex catalysts // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2013. – Vol. 18, N4. – P. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37012](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37012)
- 23 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V. Y., Reznik L. I. Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 82, N2. – P. 210–214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
- 24 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K. O., Oleksenko L. P., Gerasiova V. G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Com-

- plexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // Russ. J. Phys. Chem.– 2016. – Vol. 90, N6. – P. 1128–1135.
- 25 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen // Chem. Central J.– 2017. – Vol. 11, N1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
 - 26 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // Solid State Phenomena.– 2013. – Vol. 200. – P. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
 - 27 Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V.Y. Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation // SN Appl. Sci.– 2019. – Vol. 1. – P. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
 - 28 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen // Chem. Met. Alloys.– 2011. – Vol. 4, N3–4. – P. 213–218.
 - 29 Ракитська Т.Л., Раскола Л.А., Кіосе Т.А., Захарія А.Н., Китайська В.В. Адсорбція іонів 3d-металлів природним і кислотно-модифікованим кліноптилолітом // Вісник ОНУ. Хімія.– 2010. – Т. 15, № 2–3. – С. 85–91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
 - 30 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhyga A.M. Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide // Chem. Met. Alloys.– 2015. – Vol. 8, N1–2. – P. 32–38.
 - 31 Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites // Adsorpt. Sci. Technol.– 2017. – Vol. 35, N5–6. – P. 482–489.
 - 32 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Голубчик К.О., Кара А.Л. Адсорбційно-десорбційні властивості природного і модифікованого трепела відносно Cu(II) і Pd(II) – компонентів каталізаторів окислення монооксида вуглецю // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Т. 22, № 4. – С. 80–93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930)
 - 33 Кіосе Т.О. Хімічно-модифіковані базальтові туфи. Отримання, властивості та використання // Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2011. – 185 с.
 - 34 Джица Г.М. Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксида карбону, діоксида сульфуру та розкладання озону: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2018. – 226 с.
 - 35 Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. – 255 с.
 - 36 Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Redko T.D., Popova N.A. Influence of adsorption-structural characteristics of carbon fibrous material on the activity of phosphine oxidation catalyst // J. Appl. Chem.– 1987. – Vol. 60, N6. – P. 1415–1417.
 - 37 Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G. The effect of halide ions on the activity of d-metal complexes supported on natural bentonite in the reaction of low temperature ozone decomposition // Chem. J. Moldova.– 2022. – Vol. 17. – P. 37–46. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.912>
 - 38 Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V. Ya. Natural Clinoptilolite Based Solid-State Compositions for Low-Temperature Air Purification from Sulphur Dioxide // Solid State Phenomena.– 2015. – Vol. 230. – P. 291–296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
 - 39 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevs'ka A. V. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese (IV) oxides in the reaction of ozone decomposition // Вісник ОНУ. Хімія.– 2017. – Vol. 22, N4. – P. 6–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
 - 40 Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Криптомелан, модифікований іонами перехідних металів: структура та каталітична активність в реакції розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія.– 2018. – Т. 23, № 4. – С. 23–32. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147812](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147812)
 - 41 Труба А.С., Ракитська Т.Л. Каталітичні властивості синтетичного гаусманіту в реакції розкладання озону // Вісник ОНУ. Хімія.– 2021. – Т. 26, № 1. С. 6–15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226025](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226025)
 - 42 Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G., Nagaevs'ka A., Volkova V. Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms // Colloids Interfaces.– 2018. – Vol. 2, N4. – P. 61. <https://doi.org/10.3390/colloids2040061>
 - 43 Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P. Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane // Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics: Springer, Cham.– 2020. – Vol. 246. – P. 59–77. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_6

- 44 Rakitskaya T., Truba A., Nazar A., Kiose T. Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2021. – Vol. 716, N1. – P. 103–111. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700>
- 45 Truba A., Rakitskaya T., Sokolova Z., Slobodanyk I. Cryptomelane modified with transition metal ions in the reaction of ozone decomposition // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2023. – Vol. 751. – P. 128–136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073537>
- 46 Matkovsky P.E., Raspopov L.N., Ennan A.A., Ivanchenko P.A. Electric welding dust – thermostat filler // *Mashinostroitel.*– 1997. – Vol. 2. – P. 2–7.
- 47 Ennan A.A., Ivanchenko P.A., Shikhaleeva G.N. Prospects for the utilization of the solid component of welding aerosols // *Automatic welding.*– 2000. – Vol. 2. – P. 56–59.
- 48 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Physicochemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol // *Chem. Phys. Technol. Surf.*– 2014. – Vol. 5, N4. – P. 396–403.
- 49 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 1. Phase composition // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2014. – Vol. 19, N1. – P. 6–13. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38308](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38308)
- 50 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 2. IR spectral characteristics // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2014. – Vol. 19, N2. – P. 6–11. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38875)
- 51 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. Phase Composition and Catalytic Activity of Nanostructured Materials Based on Solid Component of Welding Aerosol // *Solid State Phenomena.*– 2015. – Vol. 230. – P. 279–284. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.279>
- 52 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A. Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.*– 2016. – Vol. 1, N105. – P. 29–34.
- 53 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition // *Adv. Mater. Res.*– 2016. – Vol. 1138. – P. 7–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1138.7>
- 54 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition // *Acta Phys. Pol. A.*– 2018. – Vol. 133, N4. – P. 1079–1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>
- 55 Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. Nanostructured aerosols containing magnetite and α -iron for low-temperature ozone decomposition // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*– 2018. – Vol. 673, N1. – P. 81–88. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578496>
- 56 Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties. «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications» – New York: Nova Science Publishers Inc.– 2019. – С. 327–375.
- 57 Ракітська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О., Раскола Л.А. Металокомплексний каталіз редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю «Хімія». – Одеса: «Одеський національний університет», 2016.– 254 с.
- 58 Ракітська Т.Л., Кіосе Т.О., Труба А.С., Раскола Л.А. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 Хімія. – Одеса: «Одеський національний університет», 2018.– 152 с.
- 59 Ракітська Т.Л., Труба А.С., Кіосе Т.О. Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища: навчальний посібник для студентів факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 Хімія. – Одеса: «Олді+», 2022.– 184 с.

Стаття надійшла до редакції 14.05.2025

T. L. Rakytska, T. O. Kiose

Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: tlr@onu.edu.ua

HISTORY AND CONCEPTS OF THE DEVELOPMENT OF METAL COMPLEX AND METAL OXIDE NANOCATALYSTS FOR SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS

The article presents the results of many years of research devoted to the development of low-temperature metal complex and metal oxide nanocatalysts for respiratory purposes. This was one of the parts of the general comprehensive project to create modern multifunctional means of protecting the environment and the human respiratory system, which was scientifically substantiated by Professor Alim-Abdul Adimovich Ennan and implemented throughout his life. The work highlights the following issues: general information on the physicochemical justification of methods for purifying air from gaseous toxic substances and requirements for respiratory catalysts; scientific concepts for creating metal complex catalysts of various origins for the oxidation of CO, PH₃, SO₂ and ozone reduction fixed on carriers; examples of chemical synthesis of metal oxide nanocatalysts and their activity in ozone decomposition reactions and sulfur dioxide oxidation; examples of utilization of nanodispersed particles that are synthesized in the process of welding metals and exhibit catalytic properties in the ozone decomposition reaction; examples of implementation of research results: respirators, installations, publications, dissertation defences, educational process; the scientific school "Metal complex compounds in catalysis" has been created and is operating. The most common toxic gases are SO₂, H₂S, HF, P₂O₅, NO_x, NH₃, SiF₄ (1); PH₃, AsH₃, NO, CO, O₃ (2), which are classified by acid-base (1) and redox properties (2). It follows that air purification from the listed substances can be implemented only through a series of sequential stages, namely, trapping of aerodispersed particles; chemisorption absorption of substances classified in group (1); catalytic neutralization of PH₃, AsH₃, CO, SO₂ and O₃ in the presence of catalysts fixed on various carriers, which can be metal complex compounds, as well as metal and metal oxide nanocatalysts. The intensive use of catalysis to solve environmental problems has contributed to the formation of a new scientific direction "Environmental Catalysis", within which theoretical and practical issues of developing effective catalysts for protecting the environment and humans are being addressed. The implementation of this aspect of environmental catalysis is associated with the design of highly effective catalysts for personal respiratory protective equipment (PPE) (gas masks, respirators, autonomous purified air supply systems) that ensure safe and comfortable working conditions. The analysis shows that the range of catalysts for PPE is very limited, which is due not only to the reluctance of companies to invest in the development of new catalysts, but also to specific requirements for such catalysts: ensuring stable air purification from toxic gaseous substances to the MPC and below with constantly changing inlet characteristics of the air flow (qualitative and quantitative composition; temperature; humidity); high catalyst activity with optimal contact time with the purified gas (no more than 0.04 s in a lightweight respirator); simple, cheap and environmentally friendly catalyst preparation technology; catalyst manufacturability in the design of respiratory protective equipment, i.e. being well adaptable to different geometric shapes; small weight and low aerodynamic drag; compliance with sanitary, chemical and toxicological standards applicable to personal protective equipment.

Keywords: history, concepts, low-temperature metal complex and metal oxide nanocatalysts, redox reactions, phosphine, ozone, carbon monoxide, sulfur dioxide, respiratory devices.

REFERENCES

1. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Volkova V. Ya. *Low temperature catalytic air purification from carbon monoxide*. Odesa, Ecology, 2005. 191 p.
2. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. *Phosphine. Physico-chemical properties and practical aspects of capture*. Odesa, Astroprint, 2012. 208 p.
3. Rakitskaya T.L., Truba A. S., Ennan A.A.-A. *Ozone. Physicochemical properties and catalytic decomposition methods*. Odesa, Astroprint, 2020. 224 p.
4. Bray V.V., Vlasenko N.V. *Kataliz yak sprava zhyttia: do 100-richchia vid dnia narodzhennia chlenakorespondenta NAN Ukrainy V.M. Vlasenka* [Catalysis as a matter of life: to the 100th anniversary of the birth of the corresponding member of the National Academy of Sciences of Ukraine V.M. Vlasenko)]. *Visnik Nacionalnoi Akademii Nauk Ukraini*, 2021, no 11, pp. 61–71. <https://doi.org/10.15407/visn2021.11.061> (in Ukrainian)
5. Vlasenko V.M. *Ecological catalysis*. Kyiv, Nauk. dumka, 2010. 238 p.
6. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A. *Oxidation of phosphine and carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts*. XII Ukrainian Rep. Conf. on Physical Chemistry: Abstracts of reports. Kyiv, Nauk. Dumka, 1977, pp.153–154.
7. Rakitskaya T.L., Ennan A.A.-A., Paina V. Ya. *On low-temperature oxidation of carbon monoxide in the presence of supported metal complex catalysts*. *Izvestiya vyssh. uch. zavedeniya. Chem. Chem. Technol.*, 1978, vol. 21, no 7, pp. 1007–1010.
8. Farrauto R.J., Heck R.M. *Environmental catalysis into the 21st century*. *Catal. Today*, 2000, vol. 55, no 1, pp.179–187. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00237-0)
9. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S., Russo P. *Environmental catalysis: trends and outlook*. *Catal. Today*, 2002, vol. 75, no 1, pp. 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00037-8)
10. Garin F. *Environmental catalysis – Review*. *Catal. Today*, 2004, vol. 89, no 3, pp. 255–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.12.002>
11. Rakitskaya T., Ennan A. *Ecological catalysis: Theory and practice*. Ecological Chemistry. Abstracts of the Third International Conference. Moldova, 2005, p. 232.
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Ennan A.A. *Conceptual approaches to the development of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation with air oxygen*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2020, vol. 25, no 4, pp. 6–23. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4\(76\).216920](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.4(76).216920)
13. Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A. *Ligand catalysis is oxidative reduction reactions in aqueous solutions*. Alma-Ata, Science KazSSR, 1972, 336 p.
14. Sokolskyi D.V., Dorfman Ya.A., Rakitskaya T.L. *Proton-aproton catalysis*. Alma-Ata, Nauka KazSSR, 1975, 245 p.
15. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A. S., Ennan A.A.-A. *Effect of water on activity and protective properties of catalysts used in respiratory protective equipment. Handbook of Research on Water Sciences and Society*. IGI Global, Hershey, 2022, ch. 21, pp. 469–499. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-7356-3.ch021>
16. Nazar A., Rakitskaya T., Kiose T. *Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen*. *Chem. J. Moldova*, 2022, vol. 17, no 1, pp. 47–55. <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.927>
17. Rakitskaya T., Nazar A., Kiose T., Truba A. *Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen*. *Appl. Nanosci*, 2023, vol. 13, pp. 6777–6786. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02772-y>
18. Rakytska T.L. *Teoretychni osnovy rozrobky nanesenykh metalokompleksnykh katalizatoriv* [Theoretical foundations of the development of deposited metal complex catalysts]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2015, vol. 20, no 1, pp. 5–35. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44542](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44542) (in Ukrainian)
19. Rakytskaia T.L., Abramova N. N., Redko T. D. *Vlyaniye pryrody oksydnoho nosytelia na sostavy katalyticheskuii aktivnost khlorydnykh kompleksov Cu (II) v reaktsiyi oksleniya fosfyna kyslorodom* [Influence of the nature of the oxide carrier on the composition and catalytic activity of Cu (II) chloride complexes in the reaction of phosphine oxidation with oxygen]. *Kynetyka y katalyz*, 1989, vol. 30, no 5, pp. 1084–1088. (in Russian)
20. Paina V. Ya. *Oxidation of carbon(II) monoxide with oxygen in the presence of palladium(II) and copper(II) halide complexes supported on oxide supports*. Dis. ... cand. chem. sci. Odesa, 1988, 212 p.

21. Rakytskaia T.L., Payna V. Ia., Ennan A.A. *Sostav y katalytycheskaia aktivnost' hydroksobromydnikh kompleksov palladiia(II) v reaktsiyakh oksyleniya monooksyda ughleroda* [Composition and catalytic activity of palladium(II) hydroxobromide complexes in carbon monoxide oxidation reactions]. *Koordinats. Khimiya*, 1987, vol. 13, no 10, pp. 1393–1397. (in Russian)
22. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Dzhiga A.M., Volkova V. Ya., Golubchik K. O. *State of the art and prospects for the development of low-temperature catalysts for the oxidation of carbon monoxide for respiratory use. III. Supported metal complex catalysts*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2013, vol. 18, no 4, pp. 5–12. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37012](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37012)
23. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloschuk A.G., Oleksenko L.P., Volkova V.Y., Reznik L.I. *Effect exerted by acid modification of basalt tuff on catalytic activity of fixed acido complexes of palladium(II) and copper(II) in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with air oxygen*. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, no 2, pp. 210–214. <https://doi.org/10.1134/s1070427209020074>
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P., Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation*. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128–1135.
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Acid-modified clinoptilolite as a support for palladium-copper complexes catalyzing carbon monoxide oxidation with air oxygen*. *Chem. Central J.*, 2017, vol. 11, no 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0256-6>
26. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Y., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation*. *Solid State Phenomena*, 2013, vol. 200, pp. 299–304. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
27. Rakitskaya T.L., Dzhyga G.M., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Volkova V.Y. *Pd(II), Cu(II) and pillared clay based nanocatalysts for low-temperature CO oxidation*. *SN Appl. Sci.*, 2019, vol. 1, pp. 291. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0314-x>
28. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova G.V., Gryshchouk V.Y. *Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen*. *Chem. Met. Alloys*, 2011, vol. 4, no 3–4, pp. 213–218.
29. Rakytskaia T.L., Raskola L.A., Kyose T.A., Zakharyia A.N., Kytaiskaia V.V. *Adsorbtsiya yonov 3d-metallov pryrodnykh y kyslotno-modyfikatsionnykh klinoptilolitykh* [Adsorption of 3d metal ions by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2010, vol. 15, no 2–3, pp. 85–91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826> (in Russian)
30. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.A., Gryshchouk G.V., Dzhiga A.M. *Catalytic activity of Pd(II) and Cu(II) complexes anchored with natural and pre-modified bentonite on the oxidation of carbon monoxide*. *Chem. Met. Alloys*, 2015, vol. 8, no 1–2, pp. 32–38.
31. Rakitskaya T.L., Vasylechko V.O., Kiose T.O., Dzhyga G.M., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y. *Some features of Pd(II) and Cu(II) adsorption on bentonites*. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2017, vol. 35, no 5–6, pp. 482–489.
32. Rakytskaia T.L., Kyose T.A., Holubchik K.O., Kara A.L. *Adsorbtsionno-desorbtsionnye svoystva pryrodnoho y modyfikatsionnoho trepela otnositelno Cu(II) y Pd(II) – komponentov katalyzatorov oksyleniya monooksyda ughleroda* [Adsorption-desorption properties of natural and modified aspen relative to Cu(II) and Pd(II) – components of carbon monoxide oxidation catalysts]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2017, vol. 22, no 4, pp. 80–93. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115930](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115930) (in Russian)
33. Kiose T.O. *Khimichno-modyfikovani bazaltovi tufy. Otrymannia, vlastyvoli ta vykorystannia*. *Dys. kand. khim. nauk* [Chemically modified basalt tuffs. Obtaining, properties and use. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2011, 185 p. (in Ukrainian)
34. Dzhyha H.M. *Modyfikovani spolukamy Pd(II) ta Cu(II) bentonity v reaktsiyakh oksyennia monooksydu karbonu, dioksydu sulfuru ta rozkladannia ozonu*. *Dys. kand. khim. nauk* [Bentonites modified with Pd(II) and Cu(II) compounds in the reactions of carbon monoxide, sulfur dioxide oxidation and ozone decomposition. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2018, 226 p. (in Ukrainian)
35. Holubchik Kh. O. *Modyfikovani pryrodni klinoptilolit i trepely. Otrymannia, vlastyvoli ta vykorystannia*. *Dys. kand. khim. nauk* [Modified natural clinoptilolite and aspen. Obtaining, properties and use. Candidate. chem. sci. diss.]. Odessa, 2019, 255 p. (in Ukrainian)

36. Rakitskaya T.L., Litvinskaya V.V., Abramova N.N., Redko T.D., Popova N.A. *Influence of adsorption-structural characteristics of carbon fibrous material on the activity of phosphine oxidation catalyst*. J. Appl. Chem., 1987, vol. 60, no 6, pp. 1415–1417.
37. Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G. *The effect of halide ions on the activity of d-metal complexes supported on natural bentonite in the reaction of low temperature ozone decomposition*. Chem. J. Moldova, 2022, vol. 17, pp. 37–46. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2021.912>
38. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V. Ya. *Natural Clinoptilolite Based Solid-State Compositions for Low-Temperature Air Purification from Sulphur Dioxide*. Solid State Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 291–296. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nagaevs'ka A.V. *Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese (IV) oxides in the reaction of ozone decomposition*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 4, pp. 6–14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115916](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115916)
40. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Nahaievska A.V. *Kryptomelan, modyfikovanyi ionamy perekhidnykh metaliv: struktura ta katalitychna aktyvnist v reaktsii rozkladannia ozonu* [Cryptomelan modified with transition metal ions: structure and catalytic activity in the ozone decomposition reaction]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 4, pp. 23–32. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4\(68\).147812](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.4(68).147812) (in Ukrainian)
41. Truba A.S., Rakitskaya T.L. *Katalitychni vlastyivosti syntetychnoho hausmanitu v reaktsii rozkladannia ozonu* [Catalytic properties of synthetic hausmannite in the ozone decomposition reaction]. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 1, pp. 6–15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226025](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226025) (in Ukrainian)
42. Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G., Nagaevs'ka A., Volkova V. *Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms*. Colloids Interfaces, 2018, vol. 2, no 4, pp. 61. <https://doi.org/10.3390/colloids2040061>
43. Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P. *Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane*. Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham, 2020, vol. 246, pp. 59–77. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_6
44. Rakitskaya T., Truba A., Nazar A., Kiose T. *Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2021, vol. 716, no 1, pp. 103–111. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1859700>
45. Truba A., Rakitskaya T., Sokolova Z., Slobodianyk I. *Cryptomelane modified with transition metal ions in the reaction of ozone decomposition*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2023, vol. 751, pp. 128–136. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073537>
46. Matkovsky P.E., Raspopov L.N., Ennan A.A., Ivanchenko P.A. *Electric welding dust – thermostat filler*. Mashinostroitel. 1997, vol. 2, pp. 2–7.
47. Ennan A.A., Ivanchenko P.A., Shikhaleeva G.N. *Prospects for the utilization of the solid component of welding aerosols*. Automatic welding. 2000, vol. 2, pp. 56–59.
48. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. *Physicochemical and catalytic properties of the solid component of welding aerosol*. Chem. Phys. Technol. Surf. 2014, vol. 5, no 4, pp. 396–403.
49. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. *Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 1. Phase composition*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 1, pp. 6–13. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1\(49\).38308](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.1(49).38308)
50. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Oprya M.V. *Physicochemical properties of the solid component of welding aerosol. 2. IR spectral characteristics*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 2, pp. 6–11. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2\(50\).38875](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.2(50).38875)
51. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Kiro S.A., Volkova V.Y. *Phase Composition and Catalytic Activity of Nanostructured Materials Based on Solid Component of Welding Aerosol*. Solid State Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 279–284. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.279>
52. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A. *Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol*. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2016, vol. 1, no, 105, pp. 29–34.
53. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Welding aerosols, both in powder form and incorporated in synthetic fibrous materials, as catalysts of ozone decomposition*. Adv. Mater. Res., 2016, vol. 1138, pp. 7–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1138.7>

54. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Baumer V.N., Volkova V.Y. *Synthesis and catalytic properties of iron oxides in the reaction of low-temperature ozone decomposition*. Acta Phys. Pol. A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1079–1083. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1079>
55. Rakitskaya T., Truba A., Ennan A., Volkova V. *Nanostructured aerosols containing magnetite and α -iron for low-temperature ozone decomposition*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2018, vol. 673, no 1, pp. 81–88. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578496>
56. Rakitskaya T. L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties*. «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications». Nova Science Publishers Inc., 2019, pp. 327–375.
57. Rakytska T.L., Truba A.S., Kiose T.O., Raskola L.A. *Metalokompleksnyi kataliz redoks-reaktsii za uchastiu hazopodibnykh toksychnykh rehovyn: navchalnyi posibnyk dlia studentiv khimichnoho fakultetu za spetsialnistiu «Khimiiia»* [Metal-complex catalysis of redox reactions with the participation of gaseous toxic substances: a study guide for students of the Faculty of Chemistry, majoring in “Chemistry”]. Odesa, «Odeskyi natsionalnyi universytet», 2016, 254 p. (in Ukrainian)
58. Rakytska T.L., Kiose T.O., Truba A.S., Raskola L.A. *Fizyko-khimichni vlastyvoli pryrodnykh sorbentiv ta metalokompleksnykh katalizatoriv na yikh osnovi: navchalnyi posibnyk dlia studentiv khimichnoho fakultetu za spetsialnistiu 102 Khimiiia* [Physico-chemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them: a study guide for students of the Faculty of Chemistry, specialty 102 Chemistry]. Odesa, «Odeskyi natsionalnyi universytet», 2018, 152 p. (in Ukrainian)
59. Rakytska T.L., Truba A.S., Kiose T.O. *Novitni materialy v tekhnolohiiakh zakhystu navkolyshnoho seredovyscha: navchalnyi posibnyk dlia studentiv fakultetu khimii ta farmatsii za spetsialnistiu 102 Khimiiia* [The latest materials in environmental protection technologies: a study guide for students of the faculty of chemistry and pharmacy, specialty 102 Chemistry]. Odesa, «Oldi+», 2022, 184 p. (in Ukrainian)