

УДК 54.128.13:541.124:542.943.7:546.262.3-31:546.92'284

Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, Т. А. Киосе, Л. А. Раскола

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЯХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦИЯХ

В обзоре обобщены работы авторов в области создания закрепленных на пористых носителях различного происхождения металлокомплексных катализаторов редокс-реакций с участием фосфина, монооксида углерода, озона и диоксида серы. Проанализированы факторы, влияющие на механизм формирования и состав поверхностных комплексов, а также их каталитическую активность.

Ключевые слова: монооксид углерода, фосфин, озон, диоксид серы, низкотемпературные редокс-реакции, нанесенные металлокомплексные катализаторы.

1. Общие сведения

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, внимание исследователей сосредоточилось на разработке катализаторов нового поколения, а именно, закрепленных (нанесенных) металлокомплексных катализаторов, предназначенных в первую очередь для решения задач органического синтеза [1-3]. Наши исследования показали перспективность применения нанесенных металлокомплексных соединений в качестве низкотемпературных катализаторов редокс-реакций с участием газообразных токсичных веществ, а именно, PH_3 , CO , SO_2 и O_3 , представляющих угрозу для окружающей среды и человека [4-6].

Обобщены сведения о нанесенных металлокомплексных катализаторах низкотемпературного обезвреживания фосфина [5], монооксида углерода [4,7-27], озона [28-48] и диоксида серы [49-57]. На примере реакций (1)-(4) рассмотрим основополагающие факторы (физико-химические и структурно-адсорбционные свойства носителя; природа центрального атома и лигандов, соотношение металл-лиганд), влияющие на механизм формирования и каталитическую активность нанесенных металлокомплексных катализаторов.



2. Выбор носителя

В качестве носителей металлокомплексных соединений нами изучены оксидные (SiO_2 , Al_2O_3), углеродные (активированные угли (АУ), углеродные волокнистые материалы (УВМ)), а также природные сорбенты, среди которых каркасные

(цеолиты: клиноптилолит (Кл), морденит (Морд)), слоистые (монтмориллонит (Монт)), а также дисперсные (трепел (Тр), диатомит). Интересным представителем природных сорбентов является базальтовый туф (БТ), содержащий в своем составе цеолиты – Кл, Морд, слоистый алюмосиликат – Монт, а также α -кварц и оксиды металлов [7,8,12,19]. В отличие от распространенного мнения, мы показали, что носитель не является инертной подложкой – носители существенно влияют на состав, а, следовательно, каталитическую активность поверхностных металлокомплексов. При определении роли носителей в формировании поверхностных комплексов учитывали их физико-химические и структурно-адсорбционные свойства, выделив при этом общие и специфические свойства природных материалов (схема 1).

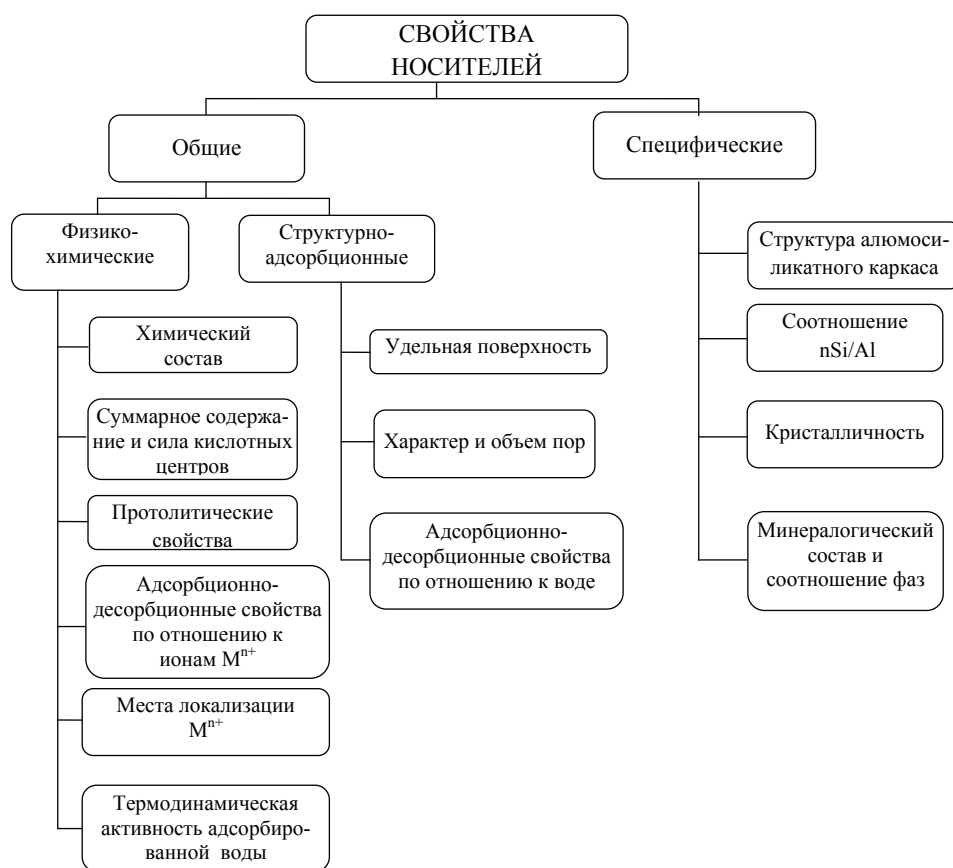


Схема 1

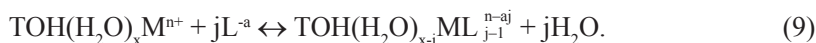
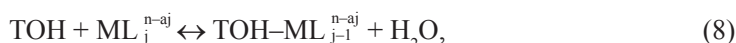
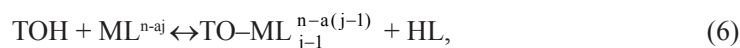
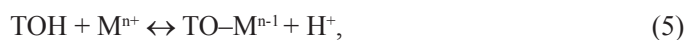
Существенное влияние на процесс поверхностного комплексообразования оказывают кислотные свойства поверхности (суммарное содержание и сила кислотных центров, протолитические свойства поверхностных функциональных групп), адсорбционно-десорбционные свойства относительно ионов металлов и места их локализации в структуре носителя, а также термодинамическая активность адсорбированной воды. Для природных материалов, выступающих в качестве носителей металлокомплексных соединений, помимо перечисленных общих

свойств, принимали во внимание и некоторые специфические характеристики, а именно, минералогический, фазовый состав и соотношение фаз, кристалличность, соотношение Si/Al.

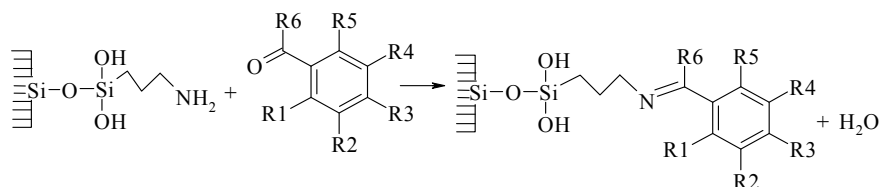
Следует отметить, что физико-химические и структурно-адсорбционные свойства носителей играют существенную роль только в том случае, когда молекулы PH_3 , CO , SO_2 и O_3 непосредственно активируются носителем. Например, активность хлоридов Cu(II) и Hg(II) , закрепленных на УВМ, в реакции окисления фосфина зависит от суммарного объема микро- и мезопор и существенно возрастает при их суммарном объеме (V_v) $> 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ [5]. В другом случае можно получить более активные металлокомплексные катализаторы на носителях с меньшей удельной поверхностью. Кажущееся противоречие объяснимо, если исходить из того, что состав поверхностных комплексов, а, следовательно, и активность нанесенных металлокомплексных катализаторов может зависеть от физико-химических свойств носителя, а именно активности воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$), лигандов (a_{Br}), ионов водорода ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$). С учетом этих термодинамических параметров количественно описано влияние различных носителей на активность палладий-медных комплексов в реакции окисления CO [4].

3. Механизмы поверхностного комплексообразования

Рассмотрим основные механизмы формирования поверхностных комплексов, а также примеры каталитической активности нанесенных металлокомплексных соединений, отличающихся типом их связи с поверхностью. В зависимости от физико-химических свойств функциональной поверхностной группы связь металлокомплекса с поверхностью осуществляется за счет ионных взаимодействий (5)–(7), за счет физических сил (8) и водородных связей (9).



Ковалентная или координационная связи реализуется с иммобилизованными на поверхности лигандами (схемы 2, 3).



для L1 = R1 – OH; R2, R3, R4, R5, R6 – H;
L2 = R1 – OH; R2, R3, R4, R6 – H; R5 – Br;

L4 = R1 – OH; R2 – OCH₃; R3, R4, R5, R6 – H;
 L5 = R1 – OH; R2, R4 – H; R3, R5 – Cl, R6 – CH₃;
 L6 = R1, R4, R5, R6 – H; R2 – OCH₃; R3 – OH.

Схема 2

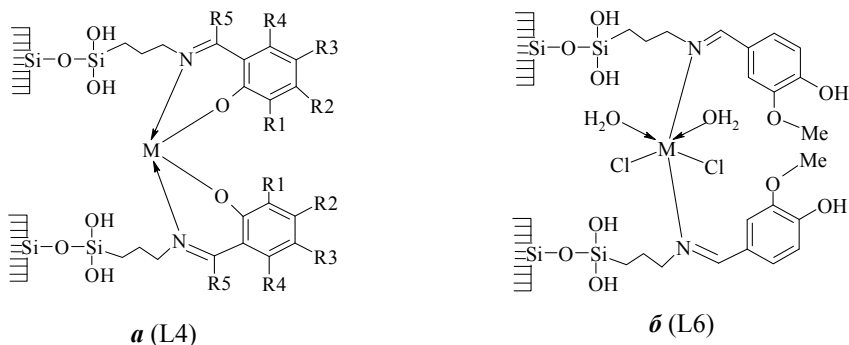


Схема 3

В зависимости от природы иммобилизованного лиганда возможно образование разных по составу и строению комплексов. Так, например, иммобилизованные на аэросиле оксиальдимины могут формировать с ионами металлов координационный узел N₂O₂ (схема 3а), во втором случае задействованы только атомы азота, а остальные координационные места заняты другими лигандами, например Cl⁻, H₂O (схема 3б) [28-31, 37, 38].

Наш опыт показал, что в реакциях окисления фосфина, монооксида углерода и диоксида серы активными являются поверхностные металлокомплексы, формирующиеся по реакциям (7)–(9), т.е. когда связь металлокомплекса с поверхностью ослаблена протоном или же осуществляется через адсорбированную молекулу воды посредством водородных связей. В реакции разложения озона активность обнаруживают все типы поверхностных комплексов, в том числе и иммобилизованными лигандами.

Несмотря на слабое взаимодействие между функциональной группой носителя и центральным атомом в случае формирования поверхностного металлокомплекса по реакции (9), носитель существенно влияет на состав и каталитическую активность металлокомплексов [4-6]. В этом случае металлокомплекс на поверхности формируется как в концентрированном растворе. Влияние носителя на положение равновесия (9) проявляется через его способность понижать термодинамическую активность адсорбированной воды ($a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P_s$), которую можно легко определить путем получения изотерм адсорбции паров воды.

На рис. 1 представлены кинетические кривые разложения озона комплексами Co(II) с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа (L4 – 2-гидрокси-3-метоксибензальдиминпропил; L6 – 4-гидрокси-3-метоксибензальдиминпропил), отличающихся положением OH-группы в бензольном кольце.

Видно, что комплекс Co(L6)₂/Si ощутимо активнее комплекса Co(L4)₂/Si в реакции разложения озона: для второго комплекса наблюдается резкое уменьшение скорости реакции и количества разложившегося озона.

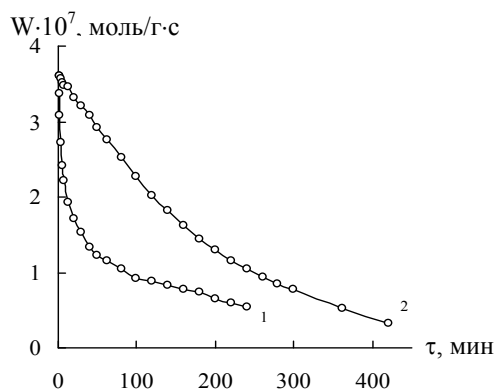


Рис. 1. Изменение скорости реакции (W) во времени при разложении озона комплексами $\text{Co}(\text{L}4)_2/\text{Si}$ (1) и $\text{Co}(\text{L}6)_2/\text{Si}$ (2) ($C_{\text{O}_3}^{\text{H}} = 200 \text{ мг/м}^3$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Как видно из схем 3а и 3б, в случае лиганда L4 формируется тетраэдрический комплекс кобальта(II) с координационным полиэдром N_2O_2 , а в случае лиганда L6 – октаэдрический комплекс с полиэдром $\text{N}_2(\text{L})_4$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-$.

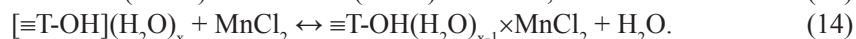
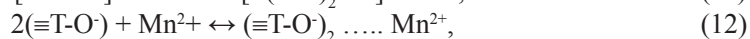
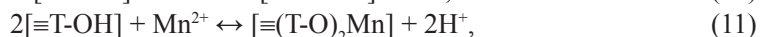
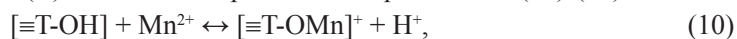
4. Адсорбционно-десорбционные свойства носителей относительно ионов металлов и каталитическая активность комплексов

Данные об адсорбционно-десорбционных свойствах носителей относительно ионов металлов в совокупности с результатами исследования кинетики той или иной реакции позволяют:

- разграничить области и механизмы формирования поверхностных комплексов в зависимости от степени заполнения носителя ионами металлов;
- установить корреляцию между прочностью связи металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью.

Сопоставим данные об адсорбции природным клиноптилолитом марганца(II) из водного раствора хлорида марганца и активности поверхностных комплексов в реакции разложения озона. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции Mn(II) клиноптилолитом (а) и данные по изменению pH фильтрата от равновесной (C_p) концентрации марганца(II) (б). Показано [34,45], что начальный участок изотермы подчиняется уравнению Ленгмюра, а рассчитанная величина предельной адсорбции составляет $1,6 \times 10^{-5}$ моль/г. Обращает внимание, что в области равновесных концентраций Mn(II), соответствующих мономолекулярному заполнению поверхности клиноптилолита, значение pH уменьшается, далее остается неизменным.

В соответствии с общими представлениями формирование поверхностных комплексов марганца(II) может быть представлено реакциями (10)-(14).



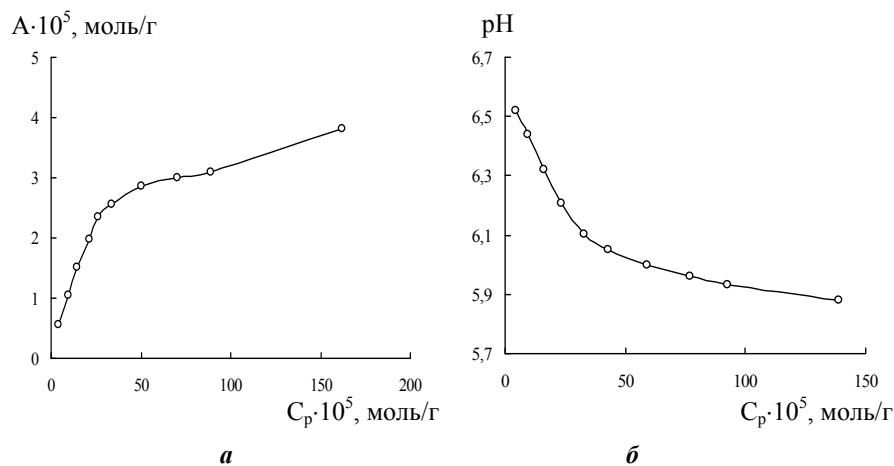


Рис. 2. Изотерма адсорбции марганца(II) природным клиноптилолитом из водного раствора $MnCl_2$ (а); изменение равновесного значения pH от C_p (б).

В области монослойного заполнения поверхности клиноптилолита по ионообменному механизму формируются так называемые «внутрисферные» комплексы (10, 11). При этом связь $Mn(II)$ с поверхностью $[T-OMn]$ довольно прочная и не разрушается водой. В области полислойной адсорбции на внешней поверхности формируются так называемые «внешнесферные» комплексы за счет ион-ионного взаимодействия (12, 13) или посредством водородных связей (14).

На рис. 3 показаны данные по кинетике разложения озона нанесенными на природный клиноптилолит хлоридом марганца при варьировании его содержания от $1,2 \times 10^{-7}$ до $2,4 \times 10^{-4}$ моль/г. Видно, что при $C_{Mn(II)} > 1,2 \times 10^{-5}$ моль/г (область полислойной адсорбции) кинетика разложения озона резко меняется, что указывает на изменение состава поверхностного комплекса.

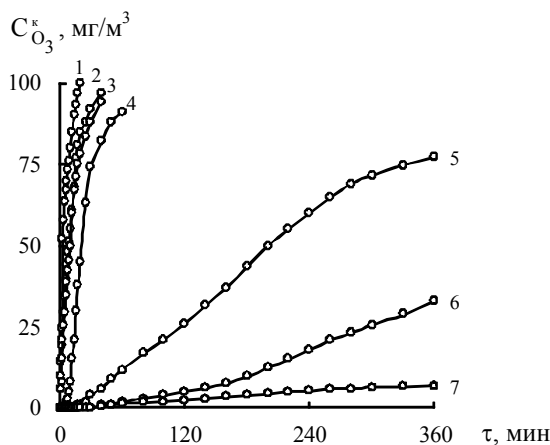


Рис. 3. Изменение конечной концентрации озона во времени при его разложении образцами $MnCl_2/П-Кл$ для разных $C_{MnCl_2} \times 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,012; 3 – 0,12; 4 – 1,2; 5 – 6,0; 6 – 12,0; 7 – 24,0

Таким образом, отличающиеся по составу поверхностные комплексы Mn(II) проявляют разную каталитическую активность при разложении озона. Увеличение активности образованных по реакциям (13) и (14) комплексов обусловлено наличием в их составе хлорид-ионов, ускоряющих разложение озона.

Формирование биметаллсодержащих катализаторов, например Pd(II)-Cu(II)/S на различных носителях усложняется конкуренцией ионов металлов за адсорбционные центры поверхности. Так установлено [7, 9, 13, 17], что из смешанных растворов, содержащих K_2PdCl_4 и $Cu(NO_3)_2$, медь(II) избирательно адсорбируется природными и кислотно-модифицированными образцами БТ, Кл, морденита и дисперсным кремнеземом трепелом. В качестве примера показаны изотермы адсорбции Cu(II) образцами П-БТ(1) и Н-БТ, профили которых подобны (рис. 4), что указывает на одинаковый механизм формирования поверхностных комплексов меди(II). Это же подтверждают и данные об изменении pH раствора после адсорбции меди(II) (рис. 4а).

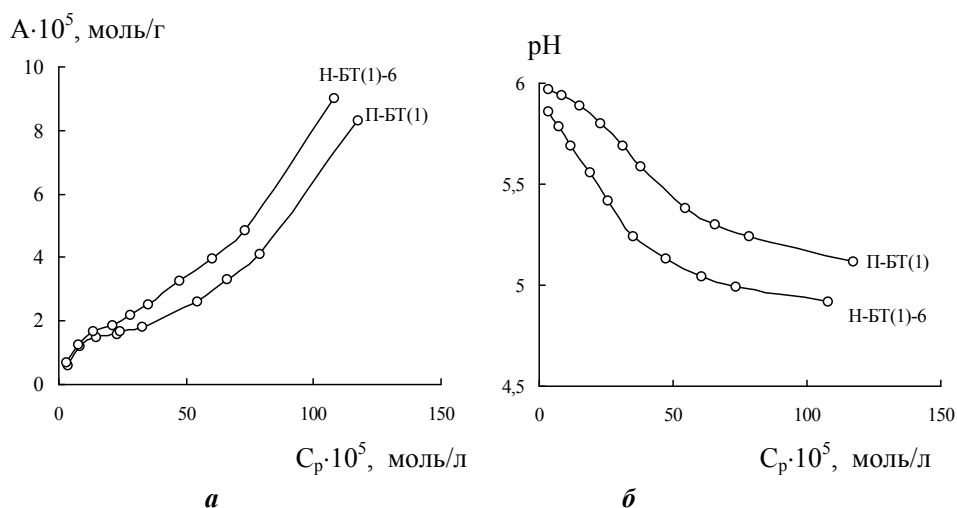
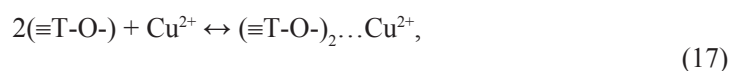
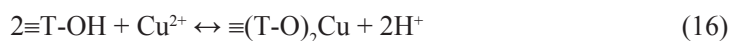
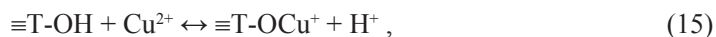


Рис. 4. Изотермы адсорбции меди(II) природным (П-БТ(1)) и кислотно-модифицированным (Н-БТ(1)-6) базальтовым туфом из водных растворов нитрата меди(II) (а); изменение равновесного значения pH от C_p (б)

В соответствии с реакциями (15)-(17) медь(II) ионообменным способом прочно закрепляется на активных центрах поверхности. Образующиеся по реакции (17) комплексы меди(II) слабо связаны с поверхностью.



где T = Si, Al.

Сопоставим данные химического анализа по десорбции меди(II) и палладия(II) (табл. 1), а также результаты по кинетике окисления СО кислородом в присутствии катализатора Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 (рис 5).

Таблица 1

Десорбция Cu(II) и Pd(II) из образцов катализатора Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ-6

Образец Содержание компонентов, мкг/г	Десорбент	Время контакта, мин	t, °C	Десорбированный М(II), мас. %	
				Pd(II)	Cu(II)
Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 $C_{Pd(II)} = 1442$; $C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	90	20	90,1	3,96
	HNO ₃ (1:1)	10	100	100	97,7

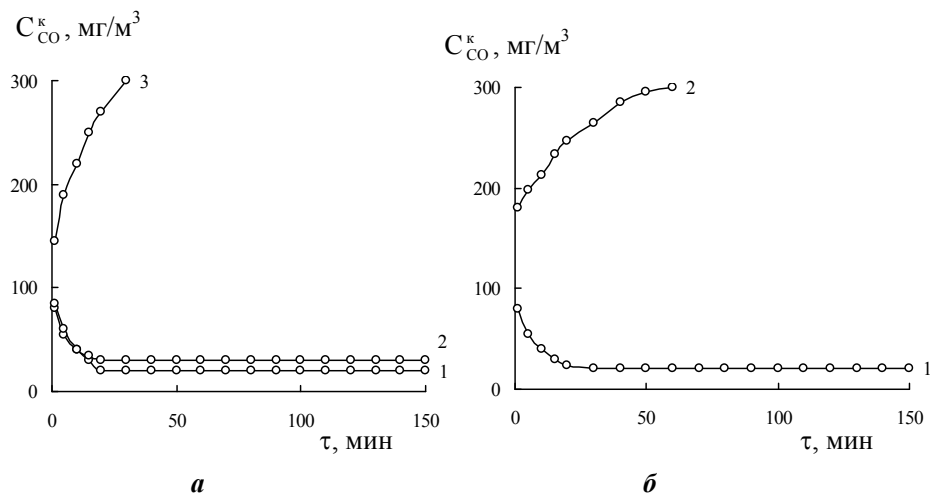
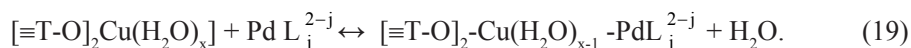


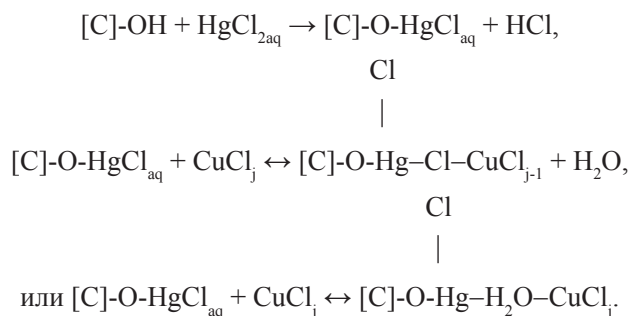
Рис. 5. Изменение активности катализатора Cu(II)-Pd(II)/Н-БТ-6 при окислении монооксида углерода кислородом в зависимости от условий десорбции меди(II) (а) и палладия(II) (б): 1 – контрольный образец; 2 – десорбция водой при 20 °С; 3 – десорбция при 100 °С HNO₃

По данным химического анализа видно, что из катализатора, содержащего Cu(II) и Pd(II) на кислотно-модифицированном БТ, с помощью воды десорбируется только ~ 3,96 % меди(II). Из кинетических данных видно, что с удалением слабосвязанной меди(II) активность катализатора по сравнению с контрольным образцом понизилась только на 3,4 %. Таким образом, основной вклад в активность катализатора вносит прочно связанная с поверхностью медь(II), десорбция которой с помощью HCl (кривая 3) приводит к потере активности катализатора. Другая картина наблюдается в случае десорбции Pd(II). Десорбция палладия(II) водой осуществляется практически полностью (90,1 %) и кинетические исследования показывают, что катализатор при этом потерял свою активность.

На основании совокупности полученных данных предложена схема формирования медно-палладиевого комплекса, в соответствии с которой медь(II) по ионообменным реакциям (15) и (16) прочно закрепляется на активных центрах носителя, а палладий(II) связывается в комплексы с медью(II) по реакциям (18) и (19):



Другая картина наблюдается в случае биметаллсодержащего катализатора Hg(II)-Cu(II)/УВМ, применяемого для низкотемпературного окисления фосфина при его содержании в воздухе не более 1,5 мг/м³ (15 ПДК) [5]. Установлено, что ртуть(II) избирательно и прочно закрепляется на поверхности УВМ, а хлорид меди(II) слабо связывается с поверхностным комплексом ртути(II):



Именно такой состав поверхностного комплекса обеспечивает оптимальные условия для активации молекулы фосфина ртутью(II) и внутрисферных редокс-превращений хлоридных комплексов меди(II).

5. Влияние природы лигандов и соотношения металл-лиганд на каталитическую активность комплексов

Известно, что природа лигандов и соотношение металл-лиганд существенно влияют на активность нанесенных металлокомплексных катализаторов, что подтверждает протекание редокс-реакций с участием PH₃, CO, SO₂ и O₃ по внутрисферному механизму переноса электрона. Продемонстрируем это на следующих примерах.

Катализатор Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Tr(K). В биметаллсодержащем катализаторе палладий(II) координирует и активирует молекулу CO, поэтому любые варьирования состава его координированной сферы приведут к изменению скорости окисления монооксида углерода [9-26]. Природа лиганда L в комплексном фрагменте PdL_j существенно влияет на активность палладий-медного катализатора, что видно из данных представленных на рис. 6. С увеличением содержания Cl⁻ и I⁻ ионов скорость реакции в стационарном режиме (W_{ст.}) понижается, а в присутствии Br⁻ ионов проходит через максимум. Катализатор полностью теряет активность, если в его состав ввести аммиак.

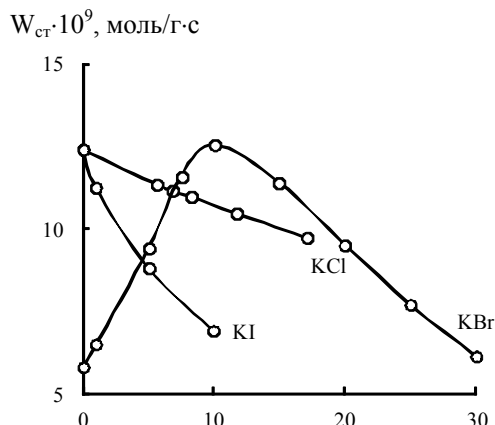


Рис. 6. Влияние анионного состава Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Тр(К)^{*} катализатора на скорость окисления монооксида углерода кислородом в стационарном режиме ($C_{CO}^H = 300$ мг/м³; $t = 20$ °С)

^{*}H₂O-Тр(К) – гидротермально-активированный трепел Коноплянского месторождения

Катализаторы разложения озона [34-36, 39, 44, 45]. На рис. 7 представлены данные по кинетике разложения озона образцами МХ₂/П-Тр(К), где М – Cu, Co, Mn; X = Cl⁻, NO₃⁻; П-Тр(К) – природный трепел Коноплянского месторождения.

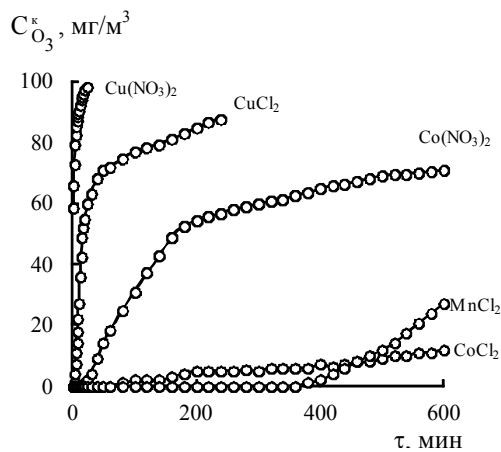


Рис. 7. Изменение конечной концентрации озона во времени при разложении озона MeX₂/П-Тр(К)-комплексами ($C_{O_3}^H = 100$ мг/м³; $t = 20$ °С)

Совершенно очевидно, что активность указанных образцов определяется не только природой центрального атома, но и природой аниона. Так Cu(II), Co(II) и Mn(II) проявляют наибольшую каталитическую активность в реакции разло-

жения озона, когда в их координационной сфере находится Cl⁻-ион. Зависимость активности поверхностных комплексов от их состава передается следующим рядом: Cu(NO₃)₂/П-Тр(К) < CuCl₂/П-Тр(К) < Co(NO₃)₂/П-Тр(К) << CoCl₂/П-Тр(К) ≈ MnCl₂/П-Тр(К).

Катализаторы окисления диоксида серы [50,53,56,57]. На рис. 8 показаны кинетические кривые, характеризующие изменение скорости реакции окисления диоксида серы кислородом в присутствии солей меди(II), нанесенных на природный клиноптилолит – CuL₂/П-Кл (кривые 1-3) и CuCl₂-KI((KBr)/П-Кл (кривые 4 и 5). При наличии NO₃⁻, SO₄²⁻-ионов, медь(II) не проявляет каталитических свойств (кривые 1, 2).

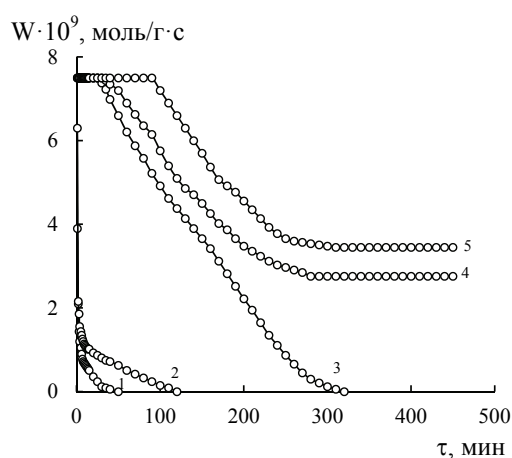
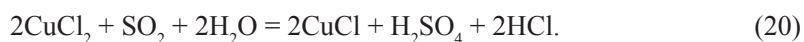
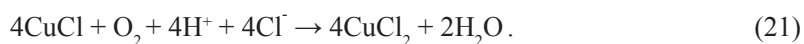


Рис. 8. Изменение скорости окисления диоксида серы кислородом в присутствии CuL₂/П-Кл (1-3) и CuCl₂-KI((KBr)/П-Кл (4-5): 1 – NO₃⁻; 2 – SO₄²⁻; 3 – Cl⁻; 4 – Br⁻; 5 – I⁻ (C_{SO₂}^H = 150 мг/м³; t = 20 °C)

В случае Cl⁻-иона (кривая 3) количество окисленного SO₂ превышает стехиометрическое в соответствии с реакцией (20):



Введение Br⁻ и I⁻-ионов приводит к установлению стационарного режима благодаря чередованию стадий восстановления меди(II) диоксидом серы и окисления Cu(I) кислородом:



Реакция (20) ускоряется Br⁻ и I⁻-ионами за счет участия их во внутрисферных редокс-превращениях.

6. Влияние протолитических свойств носителя на активность металлокомплексных катализаторов

Протолитические свойства поверхности влияют на состояние ионов металлов и реакции поверхностного комплексообразования. При этом действенным способом изменения протолитических свойств носителей является их предварительное кислотнo-термальное модифицирование [41]. Измерения рН водной суспензии образцов БТ, П-Кл, П-Тр(К) до и после их кислотнo-термальной обработки показали, что во всех случаях равновесное значение рН суспензии понижается (рис. 9). При этом характер кривых изменения рН суспензии определяется природой носителя.

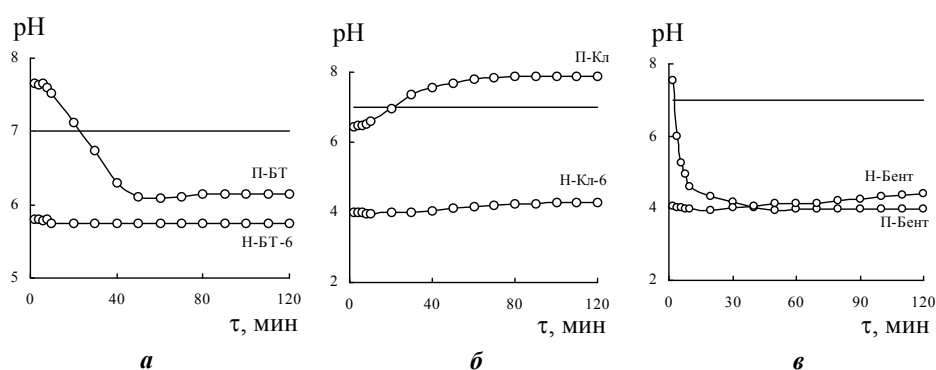


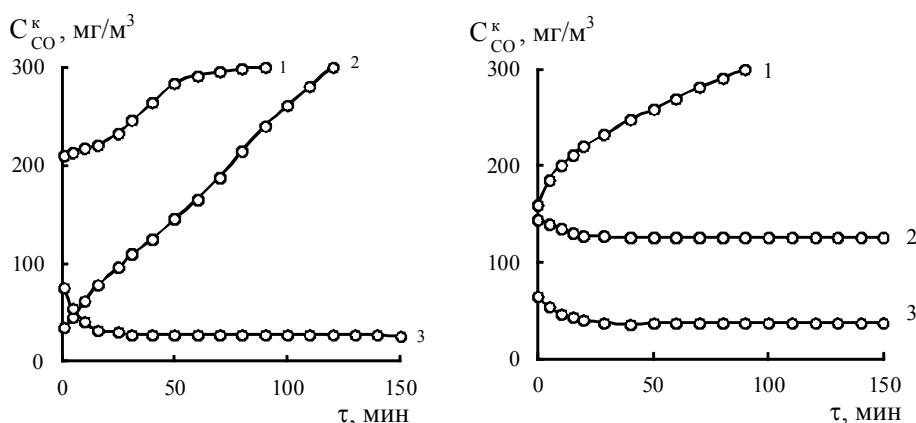
Рис. 9. Изменение во времени рН суспензии природных и кислотнo-модифицированных образцов П-БТ (Н-БТ-6) (а); П-Кл (Н-Кл-6) (б); П-Бент (Н-Бент) (в)

Изменение кислотных свойств поверхности будет особенно сказываться на состоянии тех ионов металлов, которые подвергаются гидролизу. Так, палладий(II) в водном растворе уже при рН = 1 гидролизуеться и этим объясняется невозможность десорбировать его водой с поверхности П-БТ и П-Кл. С помощью соляной кислоты палладий(II) десорбируется практически полностью (табл. 2).

Таблица 2
Десорбция Pd(II) из образцов Cu(II)-Pd(II)/S (S – П-БТ(1), П-Кл)

Образец Содержание компонентов, мкг/г	Десорбент	Время контакта, мин	t, °C	Десорбированный Pd(II), мас. %
Pd(II)-Cu(II)/H-БТ(1)-6 $C_{Pd(II)} = 1442; C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	60	20	0
	1,5 М HCl	15	100	100
Pd(II)-Cu(II)/П-Кл $C_{Pd(II)} = 1442; C_{Cu(II)} = 1842$	H ₂ O	60	20	0
	1,5 М HCl	25	20	71,2

Рассмотрим примеры влияния pH суспензии на активность катализаторов Cu(II)-Pd(II)/S, в состав которых входят природный и кислотномодифицированный базальтовый туф (рис. 10) и природные бентониты Дашуковского (П-Бент(Д)), Кировоградского (П-Бент(К)) и Горбского (П-Бент(Г)) месторождений (рис. 11). Палладий-медный катализатор на природном БТ(1) неактивен в реакции окисления CO (рис. 10, кривая 1); для подавления гидролиза палладия(II) вводим HClO₄ – активность катализатора повышается, увеличивается число каталитических циклов, но стационарный режим достигается только на кислотномодифицированном базальтовом туфе (кривая 3).



Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода

Рис. 10. Cu(II)-Pd(II)/БТ: 1 – П-БТ(1); 2 – П-БТ(1) ($C_{HClO_4} = 3 \times 10^{-8}$ моль/г); 3 – Н-БТ(1)-6

Рис. 11. Cu(II)-Pd(II)/П-Бент: 1 – П-Бент(Д), 2 – П-Бент(К); 3 – П-Бент(Г)

В случае нанесения комплексов Pd(II) и Cu(II) на бентониты из разных месторождений Украины, доминирующей фазой в которых является монтмориллонит, а pH суспензии изменяется от 8,75 до 3,96 получен следующий результат: в случае Бент(Д), для которого $pH_s = 8,75$, стационарный режим не устанавливается; высокая активность наблюдается для медно-палладиевых комплексов, нанесенных на Бент(Г), для которого $pH_s = 3,96$ [24].

Если реакцию катализируют ионы металлов, не подвергающиеся гидролизу на поверхности природного носителя, то кислотного модифицирования носителя не требуется. Например, хлориды Cu(II), Co(II), Mn(II), нанесенные на природные материалы – П-Тр(К), П-БТ и П-Кл, проявляют высокую каталитическую активность в реакции разложения озона [33,35,36,39,45]; хлориды меди(II), нанесенные на П-Кл, катализируют окисление SO₂ кислородом (рис. 8).

Фазовый состав носителей и активность Pd(II)-Cu(II)-катализаторов окисления CO. Все природные носители являются полифазовыми, а соотношение фаз определяется их происхождением. Например, П-Кл наряду с основной фазой клинфиллолита содержит α-кварц, Fe₂O₃, примеси морденита [52,53,57]; П-Тр(К)

состоит из 3-х модификаций кварца – α -кварц, β -кристаболит, α -тридимит [55]; П-БТ содержит Монт, Морд, Кл, α - SiO_2 , Fe_2O_3 , и др. [8,11,19].

Влияние фазового состава базальтовых туфов из двух месторождений Украины на активность катализатора Cu(II)-Pd(II)/БТ окисления монооксида углерода подробно описано в работе [19]. Показано, что существенный вклад в суммарную активность катализатора вносит фаза монтмориллонита.

7. Заключение

Каталитическая активность нанесенных комплексов d-металлов в редокс-реакциях с участием газообразных токсикантов, PH_3 , CO , O_3 , и SO_2 , зависит от их состава. Благодаря разнообразию физико-химических и структурно-адсорбционных свойств носителей они по-разному влияют на процессы поверхностного комплексообразования, состав и каталитическую активность закрепленных на них металлокомплексов. Формирование металлокомплексов на носителях со слабыми ионообменными свойствами происходит аналогично комплексообразованию в водных растворах, а роль носителя ограничивается, главным образом, его способностью понижать термодинамическую активность адсорбированной воды, через которую осуществляется связь металлокомплекса с поверхностью. Эти носители также могут влиять на процессы поверхностного комплексообразования благодаря протеканию протолитических реакций, обусловленных кислотными свойствами их поверхности. Для полифазовых природных носителей на каталитическую активность существенно влияет соотношение фаз. В случае носителей, характеризующихся сложной структурой и ярко выраженными ионообменными свойствами, например цеолитов или слоистых силикатов, необходимо учитывать разнообразие мест локализации ионов металлов, приводящее к различиям в их координационном окружении и прочности связи с адсорбционными центрами поверхности, что существенно влияет на каталитическую активность поверхностных металлокомплексов. Поскольку поверхность носителей характеризуется энергетической неоднородностью, то важно определить взаимосвязь между прочностью связи металлокомплексов с поверхностью и их каталитической активностью. Так, каталитическую активность в реакциях окисления вышеперечисленных газообразных токсикантов проявляют биметаллические комплексы. В частности, в реакции окисления монооксида углерода наиболее активны палладий-медные комплексы, в которых медь(II) закреплена на поверхности носителя ионным обменом, а палладий(II) связан с медью(II) через молекулу воды или какой-либо другой лиганд. Формирование поверхностных комплексов может осуществляться также в результате ковалентного связывания 3d-металлов с лигандами, предварительно иммобилизованными на носителе. Однако изученные комплексы с иммобилизованными на аэросиле основаниями Шиффа проявляют каталитические свойства только в реакции разложения озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1980. – 245 с.
2. Лисичкин Г.В., Юффа Я.М. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы – М.: Химия, 1981. – 160 с.
3. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 360 с.

4. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
5. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А.* Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
6. *Ракитская Т.Л.* Теоретические основы разработки нанесенных металлокомплексных катализаторов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2015. – Т.20, вип. 1(53). – С. 6-35.
7. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н.* Адсорбция меди(II) природным и кислотномодифицированным цеолитом – базальтовым туфом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 6. – С.183-186.
8. *Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А., Эннан А.А., Хитрич В.Ф.* Рентгенофазовое исследование закрепленного на базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т.12, вип.2. – С. 99-110.
9. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я.* Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов в реакции окисления монооксида углерода // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74, № 3-4. – С. 80-85.
10. *Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л.* Обгрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.11. – С.5-14.
11. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г., Олексенко Л.П., Волкова В.Я., Резник Л.И.* Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // Журн. приклад. химии. – 2009. – Т.82, № 2. – С.204-208.
12. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А.* Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготех. ресурсосбер. – 2009. – № 6. – С.18-23.
13. *Ракитская Т.Л., Василечко В.О., Киосе Т.А., Гришук Г.В., Волкова В.Я.* Адсорбционно-десорбционные свойства базальтовых туфов и каталитическая активность ацидокомплексов палладия(II) и меди(II) в реакции окисления оксида углерода(II) кислородом // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, № 7. – С. 1079-1084.
14. *Ракитська Т.Л., Патриляк Л.К., Киосе Т.О., Волкова В.Я.* Кислотні та каталітичні властивості системи Р(II)-Cu(II)-базальтовий туф // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.128-134.
15. *Ракитская Т.Л., Дубовский Р.М., Киосе Т.А., Труба А.С., Олексенко Л.П., Волкова В.Я.* Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т.2, № 1. – С. 76-80.
16. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Вербецкая Т.Г., Зрютина А.М., Каменева А.В.* Влияние влагосодержания на активность закрепленного на кислотномодифицированном клиноптилолите Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, вип. 4. – С. 5-11.
17. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshhouk G.V.* 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. Metals Alloys. – 2011. – Vol. 4, N 3-4. – P. 213-218.
18. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Дубовский Р.М., Волкова В.Я.* Влияние содержания воды на активность закрепленного на кислотномодифицированном базальтовом туфе Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 9. – С. 1422-1428.
19. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И.* Природные и химически модифицированные базальтовые туфы. Фазовый состав и каталитическая активность поверхностных **Cu(II)-Pd(II)-комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом** // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 215-222.
20. *Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Zryutina G.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Volkova V.Y.* Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation // «Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications»: Proc. Int. Conf. – Lviv, 2012. – P. 297-298.
21. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А.* Зависимость защитных свойств низкотемпературного катализатора от концентрации СО и эффективного времени контакта // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 32-38.

22. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Джига А.М., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения. I. Металлические катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 2(46). – С. 5-15.
23. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Волкова В.Я. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения II. Оксидные и оксидно-металлические катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 3 (47). – С. 5-10.
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshouk 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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
25. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А., Джига А.М., Волкова В.Я., Голубчик К.О. Состояние и перспективы разработки низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода респираторного назначения: III. Нанесенные металлокомплексные катализаторы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 4 (48). – С. 5-12.
26. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Олексенко Л.П. Влияние содержания воды на активность нанесенного на природный трепел палладий-медного катализатора окисления монооксида углерода кислородом // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – № 3(96) – С. 56-60.
27. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites // Chemistry, physics and technology of surface. – 2015. – Vol. 6, N 2. – P. 196 – 202.
28. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С. Кинетика разложения озона комплексами меди(II) с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Т.10, вип.2. – С.170-179.
29. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Бандурко А.Ю., Голуб А.А. Влияние строения адсорбированных на поверхность SiO₂ комплексов меди(II) на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т.42, № 1. – С.55-60.
30. Ракитская Т.Л., Бандурко А.Ю., Труба А.С., Раскола Л.А., Голуб А.А. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом в реакции разложения озона // Журн. общ. химии. – 2006. – Т.76, вип.8. – С.1320-1325.
31. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Бандурко А.Ю. Новые методы синтеза иммобилизованных на различных носителях комплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) с основаниями Шиффа // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.1. – С.14-25.
32. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Самбурский С.Э., Короева Л.В. Состояние закрепленного на оксидных носителях гексаметилентетрамина и его комплексов с Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Т.12, вип.1. – С.41-47.
33. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Низкотемпературные Cu-содержащие катализаторы разложения озона // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.2. – С.73-92.
34. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотнo-модифицированным клиноптилолитом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.3. – С. 85-91.
35. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Давтян А.С., Березина Л.В. Каталитическая активность закрепленных на базальтовом туфе хлорокомплексов Cu(II), Co(II) и Mn(II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.1-2. – С.10-16.
36. Ракитська Т., Эннан А., Раскола Л., Труба А., Китайська В. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2010. – Вип. 51. – С.135–140.
37. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Радченко Е.А. Разложение озона иммобилизованными на аэросиле оксиальдимидами // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2010. – Т.15, вип.2. – С.15-22.
38. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Голуб А.А., Киосе Т.А., Радченко Е.А. Влияние состава и строения комплексов кобальта(II) с оксиальдиминопропилаэросилами на их каталитическую активность в реакции разложения озона // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 321-326.
39. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Труба А.С., Киосе Т.А., Резник Л.И. Каталитическое разложение озона закрепленными на природном клиноптилолите ацидокомплексами кобальта(II) // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.118-123.
40. Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Джига А.М., Топоров С.В. ИК-спектральное исследование структуры и фазового состава бентонитов Украины // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, вип. 1 (41). – С. 13-19.

41. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Киосе Т.О., Березіна Л.В., Давтян А.С.* Протолітичні властивості природних та модифікованих сорбентів // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т.17, вип. 2 (42), С. 12-17
42. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Y.* Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples // Chemistry, physics and technology of surface. – 2012. – Vol. 3, N 4. – P. 455–462.
43. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Радченко Е.А., Стрижак А.В., Голуб А.А.* Антиозонантная активность модифицированных комплексами 3d-металлов кремнеземов // Журн. общ. химии. – 2013. – Т. 83, вып. 2. – С. 305-312.
44. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А.* Катализаторы низкотемпературного разложения озона на основе хлоридов 3d-металлов и природных сорбентов // **Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”**. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 358-371.
45. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А.* Модифицированный хлоридом марганца(II) природный клиноптилолит в реакции разложения озона // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 297-304.
46. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Длубовский Р.М.* Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца(II) и кобальта(II) сорбентами // Вопросы химии и хим. технологии. – 2014. – № 1. – С. 131-135.
47. *Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiro S.A., Volkova V.Y.* Nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol as catalysts for low-temperature ozon decomposition // **«Oxide Materials for Electronic Engineering»**: Proc. Int. Conf.– Lviv, 2014. – P. 230-231. <http://dx.doi.org/10.1109/omee.2014.6912425>
48. *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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.279>
49. *Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Гавриленко М.І., Волкова В.Я., Мишаріна Н.О.* Динаміка сорбції діоксиду сірки базальтовим туфом // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т.11, вип.4. – С. 5-12.
50. *Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Гавриленко М.І., Посталатій О.М.* Низькотемпературне окиснення діоксиду сірки в присутності закріпленого на базальтовому туфі хлориду купруму(II) // Львівські хімічні читання: Зб. наук. праць XI наук. конф. – Львів, 2007. – С. Т4.
51. *Гавриленко М.І., Киосе Т.А., Ракитская Т.Л., Посталатий О.Н.* Сорбция диоксида серы базальтовым туфом, импрегнированным водным раствором гексаметилентетрамина // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – Т.13, вип.12. – С.79-84.
52. *Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Каменева О.В., Михайлова О.В.* Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2011. – Т.16, вип.14. – С. 91-94.
53. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Каменева Е.В., Ярыч А.В., Волкова В.Я.* Модифицированные ионами меди(II) природные сорбенты в реакции низкотемпературного окисления диоксида серы // **Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”**. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 345-357.
54. *Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А., Ярыч А.В., Короткова А.С.* Адсорбционные и защитные свойства модифицированного клиноптилолита относительно диоксида серы // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 52-58.
55. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Каменева А.В.* Адсорбционные свойства природных сорбентов относительно диоксида серы и паров воды // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 56-63.
56. *Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Y.* Solid-state compositions for low-temperature sulfur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // **«Oxide Materials for Electronic Engineering»**: Proc. Int. Conf.– Lviv, 2014. – P. 228-229. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
57. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V.Y.* 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>

Стаття надійшла до редакції 12.04.15

Т. Л. Ракитська, А. С. Труба, Т. О. Кюсе, Л. А. Раскола

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НА ПОРИСТИХ НОСІЯХ КОМПЛЕКСІВ d-МЕТАЛІВ ТА ЇХ КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕДОКС-РЕАКЦІЯХ

В огляді узагальнено праці авторів в галузі створення закріплених на пористих носіях різного походження металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю фосфіну, монооксиду вуглецю, озону та діоксиду сірки. Проаналізовано фактори, що впливають на механізм формування та склад поверхневих комплексів, а також їх каталітичну активність.

Ключові слова: монооксид вуглецю, фосфін, озон, діоксид сірки, низькотемпературні редокс-реакції, нанесені металокомплексні каталізатори

T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, T. A. Kiose, L. A. Raskola

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. E-mail: tlr@onu.edu.ua

MECHANISMS OF THE COMPLEX FORMATION BY d-METALS ON POROUS SUPPORTS AND THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE FORMED COMPLEXES IN REDOX REACTIONS

The catalytic activity of supported complexes of d metals in redox reactions with participation of gaseous toxicants, PH_3 , CO , O_3 , and SO_2 , depends on their composition. Owing to the variety of physicochemical and structural-adsorption properties of available supports, their influence on complex formation processes, the composition and catalytic activity of metal complexes anchored on them varies over a wide range. The metal complex formation on supports with weak ion-exchanging properties is similar to that in aqueous solutions. In this case, the support role mainly adds up to the ability to reduce the activity of water adsorbed on them. The interaction between a metal complex and a support surface occurs through adsorbed water molecules. Such supports can also affect complex formation processes owing to protolytic reactions on account of acidic properties of sorbents used as supports. The catalytic activity of metal complexes supported on polyphase natural sorbents considerably depends on their phase relationship. In the case of supports with the nonsimple structure and pronounced ion-exchanging properties, for instance, zeolites and laminar silicates, it is necessary to take into account the variety of places where metal ions can be located. Such location places determine distinctions in the coordination environment of the metal ions and the strength of their bonding with surface adsorption sites and, therefore, the catalytic activity of surface complexes formed by these metal ions. Because of the energy surface inhomogeneity, it is important to determine a relationship between the strength of a metal complex bonding with a support surface and its catalytic activity. For example, bimetallic complexes are catalytically active in the reactions of oxidation of the above gaseous toxicants. In particular, in the case of carbon monoxide oxidation, the most catalytic activity is shown by palladium-copper complexes in which copper(II) is strongly fixed on a support surface as a result of the ion exchanging and palladium(II) is bound with copper(II) through a water molecule or some other ligands. The formation of surface complexes can occur as a result of the covalent binding of 3d met-

als with ligands preliminarily immobilized on supports. However, the examined complexes with aerosol immobilized Schiff bases are catalytically active only in the reaction of ozone decomposition.

Keywords: carbon monoxide, phosphine, ozone, sulfur dioxide, redox reactions, supported metal-complex catalysts.

References

1. Ermakov Ju.I., Zaharov V.A., Kuznecov B.N. *Zakreplennye komplekсы na okisnyh nositeljah v katalize* [Oxide Supports Anchored Complexes in Catalysis]. Nauka SO AN SSSR, Novosibirsk, 1980. 243 p. (in Russian).
2. Lisichkin G.V., Juffa J.M. *Geterogenyye metallokompleksnyye katalizatory* [Heterogenous Metal-Complex Catalysts]. Himija, Moskva, 1981. 160 p. (in Russian).
3. Hartli F. *Zakreplennye metallokomplekсы. Novoe pokolenie katalizatorov* [Anchored Metal-Complexes, A New Generation of Catalysts]. Mir, Moskva, 1989. 360 p. (in Russian).
4. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., Volkova V.Ja., *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochildka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005. 191 p. (in Russian).
5. Rakitskaya T.L., Ennan A.A., *Fosfin. Fiziko-Himicheskie Svoystva i Prakticheskie Aspekty Ulavlivanija* [Phosphine. Physicochemical Properties and Practical Aspects of Elimination]. Astroprint, Odessa, 2012. 208 p. (in Russian).
6. Rakitskaya T.L. *Teoreticheskie osnovy razrabotki nanesennykh metallokompleksnykh katalizatorov* [The theory of development of supported metal-complex catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2015, vol. 20, no. 1 (53), pp. 184-191 (in Russian).
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Zaharija A.N. *Adsorbcija medi(II) prirodnyh i kislotno-modificirovannyh ceolitom – bazal'tovym tufom* [Copper(II) adsorption by natural and acid-modified zeolite, basalt tuff]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2007, no. 6, pp. 183-186 (in Russian).
8. Rakitskaya T.L., Reznik L.I., Kiose T.A., Ennan A.A., Hitrich V.F. *Rentgenofazovoe issledovanie zakreplennogo na bazal'tovom tufe Pd(II)-Su(II)-katalizatora* [X-ray phase investigation of a basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 2, pp. 99-110 (in Russian).
9. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja. *Adsorbcionnye svoystva bazal'tovogo tufa i kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na nem acidokompleksov v reakcii okislenija monooksida ugleroda* [Adsorption properties of basalt tuff and catalytic activity of basalt tuff anchored acid complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation]. *Ukr. him. zhurn.*, 2008, vol. 74, no. 3-4, pp. 80-85 (in Russian).
10. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Barbul O.L. *Obg'runtuvannja sposobu oderzhannja katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) i bazal'tovogo tufu dlja nyz'kotemperaturnogo okysnennja monooksydu vuglecju kysnem* [Foundation of a method for obtaining based on Pd(II), Cu(II) and basalt tuff catalyst for carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 11, pp. 5-14 (in Ukrainian).
11. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Voloshchuk L.P., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja., Reznik L.I. *Vlijanie kislotnogo modifirovanija bazal'tovogo tufa na kataliticheskiju aktivnost' zakreplennyh acidokompleksov palladija(II) i medi(II) v reakcii okislenija monooksida ugleroda kislородom vozduha* [The influence of acid modification of basalt tuff on the catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes anchored on it in the reaction of carbon monoxide oxidation with air oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2009, vol. 82, no. 2, pp. 204-208 (in Russian).
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ja., Ennan A.A. *Ispol'zovanie prirodnyh aljmosilikatov Ukrainy dlja razrabotki novykh metallokompleksnykh katalizatorov ochildki vozduha ot gazoobraznyh toksichnyh veshhestv* [The use of Ukrainian natural aluminosilicates for the development of new metal-complex catalysts for air purification from gaseous toxicants]. *Jenergoteh. resursosber.*, 2009, no. 6, pp. 18-23 (in Russian).
13. Rakitskaya T.L., Vasilechko V.O., Kiose T.A., Grishhuk G.V., Volkova V.Ja. *Adsorbcionno-desorbcionnye svoystva bazal'tovyh tufov i kataliticheskaja aktivnost' acidokompleksov palladija(II) i medi(II) v reakcii okislenija oksida ugleroda(II) kislородom* [Adsorption-desorption properties of basalt tuffs and catalytic activity of palladium(II) and copper(II) acid complexes in the reaction of carbon(II) oxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2010, vol. 83, no. 7, pp. 1079-1084 (in Russian).
14. Rakits'ka T.L., Patryljak L.K., Kiose T.O., Volkova V.Ja. *Kyslotni ta katalitychni vlastyvoli systemy Pd(II)-Cu(II)-bazal'tovoj tuf* [Acidic and catalytic properties of a Pd(II)-Cu(II)-basalt tuff system]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51. pp. 128-134 (in Ukrainian).

15. Rakits'ka T.L., Dlubovskij R.M., Kiose T.A., Truba A.S., Oleksenko L.P., Volkova V.Ja. Adsorbciya parov vody prirodnyim i himicheski modifitsirovannym bazal'tovym tufom [Water vapor adsorption by natural and chemically modified basalt tuff]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2011, vol. 2, no. 1, pp. 76-80 (in Russian).
16. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Verbeckaja T.G., Zjutina A.M., Kameneva A.V. Vlijanie vlagosoderzhanija na aktivnost' zakreplennogo na kislotno-modifitsirovannom klinoptilolite Pd(II)-Cu(II)-katalizatora v reakcii nizkotemperaturnogo okislenija monooksida ugljeroda [The water content influence on the activity of the acid-modified clinoptilolite anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 4, pp. 5-11 (in Russian).
17. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Vasylechko V.O., Volkova V.Y., Gryshhouk G.V. 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. Metals Alloys*, 2011, vol. 4, no. 3-4, pp. 213-218.
18. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Lucenko L.V., Dlubovskij R.M., Volkova V.Ja. Vlijanie sodержanija vody na aktivnost' zakreplennogo na kislotno-modifitsirovannom bazal'tovom tufe Pd(II)-Cu(II)-katalizatora okislenija monooksida ugljeroda kislorodom [The water content influence on the activity of the acid-modified basalt tuff anchored Pd(II)-Cu(II) catalyst for the low-temperature carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Zhurn. priklad. himii*, 2012, vol. 85, no.9, pp. 1422-1428 (in Russian).
19. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Reznik L.I. Prirodnye i himicheski modifitsirovannye bazal'tovye tufy. Fazovyj sostav i kataliticheskaja aktivnost' poverhnostnyh Cu(II)-Pd(II)-kompleksov v reakcii okislenija monooksida ugljeroda kislorodom [Natural and chemically modified basalt tuffs. The phase composition and Cu(II)-Pd(II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2012, vol. 3, no. 2, pp. 215-222 (in Russian).
20. Rakits'ka T.L., Kiose T.O., Zryutina G.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Gryshhouk G.V., Volkova V.Y., Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. "OMEE-20112": *Proc. Int. Conf. Ukraine, Lviv*, 2012, pp. 297-298.
21. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A. Zavisimost' zashhitnyh svojstv nizkotemperaturnogo katalizatora ot koncentracii CO i jeffektivnogo vremeni kontakta [The dependence of protective properties of a low-temperature catalyst on CO concentration and the effective retaining time]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 1 (45), pp. 32-38 (in Russian).
22. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Y. Dzhiga A.M., Golubchik K.O. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugljeroda respiratornogo naznachenija. I. Metallicheskie katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Metal catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 2 (46), pp. 5-15 (in Russian).
23. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Volkova V.Y. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugljeroda respiratornogo naznachenija. II. Oksidnye i oksidno-metallicheskie katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Metal oxide and metalmetal oxide catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 3 (47), pp. 5-10 (in Russian).
24. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M., Gladyshevskii R.E., Truba A.S., Vasylechko V.O., Demchenko P.Yu., Gryshhouk 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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
25. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Dzhiga A.M., Volkova V.Y., Golubchik K.O. Sostojanie i perspektivy razrabotki nizkotemperaturnyh katalizatorov okislenija monooksida ugljeroda respiratornogo naznachenija. III. Nanesennye metallokompleksnye katalizatory [The state and prospects of the development of low-temperature catalysts of the respiratory protection purpose for carbon monoxide oxidation. I. Supported metal-complex catalysts]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2013, vol. 18, no. 4 (48), pp. 5-12 (in Russian).
26. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P. Vlijanie sodержanija vody na aktivnost' nanesennogo na prirodnyj trepel palladij-mednogo katalizatora okislenija monooksida ugljeroda kislorodom [The water content influence on the activity of a natural tripoli supported palladium(II)-copper(II) catalyst for the carbon monoxide oxidation with oxygen]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2014, no. 3 (96), pp. 56-60 (in Russian).
27. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Oleksenko L.P., Djiga A.M., Volkova V.Y. Thermochemical and catalytic properties of modified bentonites. *Chemistry, physics and technology of surface*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 196-202.
28. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Truba A.S. Kinetika razlozhenija ozona kompleksami medi(II) s immobilizovannymi na ajerosile 2-gidroksio-3-metoksibenzal'degidiminom [The kinetics of ozone decomposition with complexes of copper(II) with aerosil immobilized 2-hydroxo-3-methoxybenzaldehydeimine]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2005, vol. 10, no. 2, pp. 170-179 (in Russian).

29. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Bandurko A.Ju., Golub A.A. Vlijanie stroenija adsorbirovannyh na poverhnost' SiO₂ kompleksov medi(II) na ih kataliticheskuju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of a structure of SiO₂ surface adsorbed copper(II) complexes on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i jeksperim. himija*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55-60 (in Russian).
30. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Ju., Truba A.S., Raskola L.A., Golub A.A. Kompleksy 3d-metallov s immobilizovannymi na ajerosile 2-gidroksi-3-metoksibenzal'iminpropilom i 4-gidroksi-3-metoksibenzal'iminpropilom v reakcii razlozhenija ozona [Complexes of 3d metals with aerosil immobilized 2-hydroxy-3-methoxybenzaldiminepropyl and 4-hydroxy-3-methoxybenzaldiminepropyl in the reaction of ozone decomposition]. *Zhurn. obshh. himii*, 2006, vol. 76, no. 8, pp. 1320-1325 (in Russian).
31. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Bandurko A.Ju. Novye metody sinteza immobilizovannyh na razlichnyh nositeljah kompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) s osnovanijami Shiffa [New methods for synthesis of complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II) with Schiff bases immobilized on various support]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2006, vol. 11, no. 1, pp. 14-25 (in Russian).
32. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Samburskij S.E., Koroeva L.V. Sostojanie zakreplennogo na oksidnyh nositeljah geksametilentetramina i jego kompleksov s Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The state of hexamethylenetetramine anchored on oxide supports and its complexes Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2007, vol. 12, no. 1, pp. 40-47 (in Russian).
33. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Nizkotemperaturnye Cu-soderzhashhie katalizatory razlozhenija ozona [Low-temperature Cu containing catalysts for ozone decomposition]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 2, pp. 73-92 (in Russian).
34. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zaharija A.N., Kitajskaja V.V. Adsorbicija ionov 3d-metallov prirodnyh i kislотно-modificirovannyh klinoptilolitom [Adsorption of ions of 3d metals by natural and acid-modified clinoptilolite]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 85-91 (in Russian).
35. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Davtjan A.S., Berezina L.V. Kataliticheskaja aktivnost' zakreplennyh na bazal'tovom tufe hlorkompleksov Cu(II), Co(II) i Mn(II) [The catalytic activity of basalt tuff anchored chloride complexes of Cu(II), Co(II), and Mn(II)]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 1-2, pp. 10-16 (in Russian).
36. Rakyts'ka T., Ennan A., Raskola L., Truba A., Kytajs'ka V. Nyz'kotemperaturnyj rozklad ozonu zakriplenymy na klinoptyloliti acydokompleksamy Cu(II) [The low-temperature ozone decomposition with clinoptilolite anchored Cu(II) acido complexes]. *Visn. L'viv. un-tu. Ser. him.*, 2010, no. 51, pp. 135-140 (in Ukrainian).
37. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Radchenko E.A. Razlozhenie ozona immobilizovannymi na ajerosile oksial'diminami [Ozone decomposition with aerosil immobilized oxyaldimines]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2010, vol. 15, no. 2, pp. 15-22 (in Russian).
38. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Golub A.A., Kiose T.A., Radchenko E.A. Vlijanie sostava i stroenija kompleksov kobal'ta(II) s oksial'diminopropilajerosilami na ih kataliticheskuju aktivnost' v reakcii razlozhenija ozona [The influence of the composition and structure of complexes of cobalt(II) with oxyaldiminepropyl aerosils on their catalytic activity in the reaction of ozone decomposition]. *Teoret. i jeksperim. himija*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 321-326 (in Russian).
39. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Truba A.S., Kiose T.A., Reznik L.I. Kataliticheskoe razlozhenie ozona zakreplennymi na prirodnom klinoptilolite acydokompleksami kobal'ta(II) [The catalytic ozone decomposition with natural clinoptilolite anchored cobalt(II) acido complexes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2011, no. 2, pp. 118-123 (in Russian).
40. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Dzhiga A.M., Toporov S.V. IK-spektral'noe issledovanie struktury i fazovogo sostava bentonitov Ukrainy [The IR study of the structure and phase composition of Ukrainian bentonites]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2012, vol. 17, no. 1 (41), pp. 13-19 (in Russian).
41. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Kiose T.A., Berezina L.V., Davtjan A.S. Protolitychni vlastyvoli pryrodnyh ta modyfikovnyh sorbentiv [Protolytic properties of natural and modified sorbents]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2012, vol. 17, no. 2 (42), pp. 12-17 (in Ukrainian).
42. Rakytskaya T.L., Kiose T.A., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Volkova V.Y. Adsorption of water vapour by natural and chemically modified clinoptilolite and mordenite samples. *Chemistry, physics and technology of surface*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 455-462.
43. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Radchenko E.A., Strizhak A.V., Golub A.A. Antiozonantnaja aktivnost' modifirovannyh kompleksami 3d-metallov kremnezemov [The antiozonant activity of silicas modified with 3d metals]. *Zhurn. obshh. Himii*, 2013, vol. 83, no. 2, pp. 305-312 (in Russian).
44. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A. Katalizatory nizkotemperaturnogo razlozhenija ozona na osnove hloridov 3d-metallov i prirodnyh sorbentov [Catalysts based on chlorides of 3d metals and natural sorbents for

- the low-temperature ozone decomposition]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija”*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 358-371 (in Russian).
45. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Raskola L.A., Ennan A.A. Modificirovannyj hloridom marganca(II) prirodnyj klinoptilolit v reakcii razlozhenija ozona [Natural clinoptilolite modified with manganese(II) chloride in the reaction of ozone decomposition]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*, 2013, vol. 4, no.3, pp. 297-304 (in Russian).
 46. Rakitskaya T.L., Truba A.S., Ennan A.A., Dlubovskij R.M. Adsorbicija parov vody prirodnymi i modificirovannymi hloridami marganca(II) i kobal'ta(II) sorbentami [The water vapor adsorption by sorbents, natural and modified with manganese(II) and cobalt(II) chlorides]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tehnologii*, 2014, no. 1, pp. 131-135 (in Russian).
 47. Rakytskaya T.L., Truba A.S., Kiro S.A., Volkova V.Y. Nanostructured materials based on the solid component of welding aerosol as catalysts for low-temperature ozon decomposition. *“Oxide Materials for Electronic Engineering”*: Proc. Int. Conf., Ukraine, Lviv, 2014, pp. 230-231. <http://dx.doi.org/10.1109/omee.2014.6912425>
 48. 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. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.279>
 49. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Gavrylenko M.I., Volkova V.Ja., Misharina N.O. Dynamika sorbcii' dioksydu sirky bazal'tovym tufom [The dynamics of sulfur dioxide sorption by basalt tuff]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2006, vol. 11, no. 4, pp. 5-12 (in Ukrainian).
 50. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Gavrylenko M.I., Postalatij O.M. Nyz'kotemperaturne okysnennja dioksydu sirky v prysutnosti zakriplenogo na bazal'tovomu tufi hlorydu kuprumu(II) [The low-temperature sulfur dioxide oxidation over basalt tuff anchored copper(II) chloride]. *“L'vivs'ki himichni chytannya”*: Zb. nauk. prac' 11 nauk. konf. [“L'viv chemical readings”]: Collected scientific papers of 11th Sci. Conf.]. Ukraine, L'viv, 2007, p. T4 (in Ukrainian).
 51. Gavrylenko M.I., Kiose T.O., Rakitskaya T.L., Postalatij O.M. Sorbcija dyoksyda sery bazal'tovym tufom, impregnirovannym vodnym rastvorom geksametilentetramina [The sulfur dioxide sorption by basalt tuff impregnated with hexamethylenetetramine aqueous solution]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2008, vol. 13, no. 12, pp. 79-84 (in Russian).
 52. Rakyts'ka T.L., Kiose T.O., Kamenjeva O.V., Myhajlova O.V. Adsorbicijni vlastyvoli pryrodnih sorbentiv vidnosno dioksydu sirky [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2011, vol. 16, no. 14, pp. 91-94 (in Ukrainian).
 53. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V., Jarych A.V., Volkova V.Ja. Modificirovannye ionami medi(II) pryrodnye sorbenty v reakcii nizkotemperaturnogo okyslenija dioksida sery [Natural sorbents modified with copper(II) ions in the reaction of sulfur dioxide oxidation]. *Vcheni zapysky Tavrijs'kogo nacional'nogo universytetu im. V.I. Vernads'kogo. Serija „Biologija, himija”*, 2013, vol. 26 (65), no.4, pp. 345-357 (in Russian).
 54. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Jarchuk A.V., Korotkova A.S. Adsorbicijnyje i zashhitnye svojstva modificirovannogo klinoptilolita otноситel'no dioksida sery [Adsorption and protective properties of modified clinoptilolite with respect to sulfur dioxide]. *Visn. Odes'k. nac. un-tu. Himija*, 2014, vol. 19, no. 1 (49), pp. 49-56 (in Russian).
 55. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva Je.V. Adsorbicijnyje svojstva pryrodnih sorbentov otноситel'no dioksida sery i parov vody [Adsorption properties of natural sorbents with respect to sulfur dioxide]. *Himija, fizyka ta tehnologija poverhni*. 2014, vol. 5, no. 1, pp. 56-63 (in Russian).
 56. Rakytskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Y. Solid-state compositions for low-temperature sulfur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions. *“OMEE-20112”*: Proc. Int. Conf. Ukraine, Lviv, 2012, pp. 228-229. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.200.299>
 57. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Kameneva E.V., Volkova V.Y. 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>