

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Факультет хімії та фармації

Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Каталітична активність оксидних форм мангану в реакції
окиснення діоксиду сульфуру»

«Catalytic activity of manganese oxide forms in the reaction sulfur dioxide
oxidation»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Назар Анна Павлівна

Керівник: к. х. н., доц. Кіосе Т. О. _____
(підпис)

Науковий консультант:

д. х. н., проф. Ракитська Т.Л. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Перлова О. В.

Рекомендовано до захисту:

протокол засідання кафедри

№ ____ від ____ 2019 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №__

протокол № ____ від «____» _____ 2019 р.

Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії

Завідувач кафедри

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

_____ д. х. н., проф. Ракитська Т. Л.
(підпис)

Одеса – 2019

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена вивченню впливу способу синтезу наноструктурованих оксидних форм мангану та феруму на їх каталітичну активність в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря. У роботі представлені результати досліджень кінетики низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем в присутності нанокаталізаторів на основі оксидів мангану та феруму, отриманих різними способами. Досліджено фазовий та хімічний склад, структурні, морфологічні та протолітичні властивості зразків після реакції з SO_2 . Здійснено порівняльний аналіз даних, отриманих в п. 2, з даними для вихідних зразків оксидних форм мангану та феруму, представлених в попередніх роботах. Встановлено, що каталітична активність зразків криптомелану та оксидних форм феруму суттєво залежать від способу синтезу зразків, який визначає їх фазовий склад, структуру, розмір кристалітів та морфологію. Робота виконувалася в рамках д/б теми № 142 “Фізико-хімічне обґрунтування вибору природних та синтетичних носіїв металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю озону, монооксиду вуглецю та діоксиду сірки” (№ ДР 0115U003914, 2015-2019). Науковий керівник теми д.х.н., професор Ракитська Т.Л.

Ключові слова: наноструктурні оксидні форми мангану та феруму, діоксид сульфуру, низькотемпературне окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря.

Робота викладена на 63 сторінках; вміщує 37 рисунків, 12 таблиць, додаток, список літератури складається з 76 джерела.

ЗМІСТ

	ВСТУП.....	C. 4
1.	ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1.	Структура поліморфних форм MnO_2	6
1.2.	Морфологія зразків криптомелану (OMS-2).....	7
1.3.	Загальна характеристика реакційних центрів поверхні оксидів металів.....	8
1.4.	Каталітичне окиснення SO_2 оксидами мангана.....	10
1.5.	Способи отримання та фазові трансформації оксидних форм феруму.....	15
1.6.	Морфологія оксидів феруму.....	17
1.7.	Загальні відомості про взаємодію оксидних форм феруму з діоксидом сульфуру.....	21
2.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
2.1.	Синтез оксидів мангану.....	23
2.2.	Синтез оксидів феруму.....	24
2.3.	Рентгенофазове дослідження.....	25
2.4.	ІЧ-спектроскопія с Фур'є-перетворенням.....	25
2.5.	Сканівна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ).....	25
2.6.	Методика тестування зразків в реакції з діоксидом сульфуру....	25
3.	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	27
3.1.	Структурні, морфологічні та каталітичні властивості криптомелану.....	27
3.1.1.	Рентгенофазовий аналіз.....	27
3.1.2.	ІЧ-спектроскопія.....	29
3.1.3.	Вплив діоксиду сульфуру на морфологію зразків криптомелану	33
3.1.4.	Елементний аналіз зразків.....	36
3.1.5.	Тестування зразків криптомелану в реакції з діоксидом сульфуру.....	36
3.2.	Структурні, морфологічні та каталітичні властивості оксидів феруму.....	41
3.2.1.	Рентгенофазовий аналіз.....	41
3.2.2.	ІЧ-спектроскопія.....	42
3.2.3.	Вплив діоксиду сульфуру на морфологію зразків оксиду феруму	43
3.2.4.	Елементний аналіз.....	49
3.2.5.	Тестування зразків оксиду феруму в реакції з діоксидом сульфуру.....	50
	ВИСНОВКИ.....	55
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	57
	ДОДАТОК.....	64

ВСТУП

Діоксид сульфуру (SO_2) – найбільш розповсюджений забруднювач навколишнього середовища, що потребує сучасних способів його знешкодження. На практиці використовують переважно хемосорбційні та каталітичні методи очистки повітря від SO_2 . Серед низькотемпературних каталізаторів окиснення діоксиду сульфуру киснем, які можна застосовувати в засобах індивідуального захисту органів дихання працівників різних галузей промисловості, перспективними можуть бути закріплені на різних носіях металокомплексні сполуки [1-3], оксиди металів [4], серед яких значну активність демонструють оксиди мангану (IV) [5-7] та оксидні форми феруму [4]. Не зважаючи на певні досягнення в розробці нанокаталізаторів окиснення SO_2 на основі оксидів мангану та феруму, відсутні систематичні дослідження впливу способу синтезу відповідних матеріалів на їх структурні, морфологічні, фізико-хімічні властивості, які є визначальними для регулювання каталітичної активності в редокс-реакціях за участю озону та діоксиду сульфуру [9-12].

Мета роботи – виявити вплив способу синтезу наноструктурованих оксидних форм мангану та феруму на їх каталітичну активність в реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Дослідити кінетику окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності нанокаталізаторів на основі оксидів мангану та феруму, отриманих різними способами;
2. Дослідити фазовий та хімічний склад, структурні, морфологічні та протолітичні властивості зразків після реакції з SO_2 ;
3. Здійснити порівняльний аналіз даних, отриманих в п. 2, з даними для вихідних зразків оксидних форм мангану та феруму, представлених в попередніх роботах.

Зразки оксидних форм мангану та феруму були синтезовані під керівництвом к.х.н., доцента Труби А.С.

ВИСНОВКИ

1. За результатами всебічного та критичного аналізу літературних даних про взаємодію діоксиду сульфуру з оксидами мангану та феруму встановлено відсутність систематичних досліджень кінетики реакції при температурі навколишнього середовища та впливу структурних і морфологічних властивостей на кінетичні, стехіометричні параметри реакції та час захисної дії зразків.

2. За показниками активності зразків криптомелану та оксидних форм феруму встановлено, що час захисної дії ($\tau_{ГПК}$) та питома кількість SO_2 , що прореагувала, суттєво залежать від способу синтезу зразків, який визначає їх фазовий склад, структуру, розмір кристалітів та морфологію.

3. За результатами скануючої електронної мікроскопії встановлено суттєві морфологічні зміни в зразках криптомелану після реакції з діоксидом сульфуру, а дані ІЧ-спектроскопії підтверджують руйнування оксидної форми мангану ($\alpha\text{-MnO}_2$) та утворення сульфату мангану (II).

Елементний аналіз показав, що зростання вмісту сульфуру в зразках $4S\text{-Mn(Refl)}(Ж) > 7S\text{-Mn(MS)}(H) > 4S\text{-Mn(Refl)}(H)$ корелює зі зростанням кількості поглиненого діоксиду сульфуру.

Морфологія зразків оксидних форм феруму змінюється незначно, через малу кількість поглиненого SO_2 та утворення тільки сульфідних і бісульфідних поверхневих форм (дані ІЧ-спектроскопії).

4. Встановлено, що взаємодія діоксиду сульфуру в присутності кисню повітря з оксидами феруму, на відміну від криптомелану, не супроводжується руйнуванням структури. В ІЧ-спектрах зразків спостерігається тільки незначний зсув смуг поглинання зв'язку Fe-O.

5. Встановлено, що профілі кінетичних кривих, які характеризують зміну кінцевої концентрації діоксиду сульфуру в реакції зі зразками криптомелану та оксидами феруму є подібними та визначаються способом синтезу зразків.

6. Встановлені ряди активності оксидних форм мангану та феруму в реакції з діоксидом сульфуру. В цілому поліфазний промисловий зразок

діоксиду мангану та отримані різними способами зразки криптомелану виявляють більшу активність, ніж оксидні форми феруму. Час захисної дії ($\tau_{ГПК}$) та кількість поглиненого SO_2 для найбільш активного зразка 4S-Mn(Refl)(Ж) перевищують майже у чотири рази ці показники для зразків VS-Fe-110 і VS-Fe-500.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Solid-State Compositions for Low-Temperature Sulphur Dioxide Oxidation Consisting of Natural Clinoptilolite, Copper(II) and Halide Ions / T.L. Rakitskaya, E.V. Kameneva, T.A. Kiose and V.Ya. Volkova // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230, P. 291-296.
2. Модифіцирований іонами міді(II) природний кліноптилоліт в реакції низкотемпературного окислення діоксида сери / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.А., Каменева Е.В., Ярич А.В., Волкова В.Я. // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 345-357.
3. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen/ T.L. Rakitskaya, T.A. Kiose, K.O. Golubchik, G.M. Dzhiga, A.A. Ennan, V.Y. Volkova // Acta Physica Polonica A. – 2018. — Vol.133, N 4. – P. 1074-1078.
4. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review / Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Soulard, J. Patarin, M. Vierling, M. Moliere / Fuel Processing Technology – 2013. – Vol.144. – P. 81-100.
DOI: [http:// dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019](http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019)
5. Manganese Oxide Nanoarchitectures as Broad-Spectrum Sorbents for Toxic Gases / J. W. Long, J. M. Wallace, G. W. Peterson, K. Huyn. – ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016. – P. A-J.
6. The influence of Mn species on the SO₂ removal of Mn-based activated carbon catalysts / Q. Yi-Fana, G. Jia-Xiua,b, C. Ying-Haoa, S. Ming-Chao et al. // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 282. – P. 425-431.
7. Heterogeneous Reactions of Sulfur Dioxide on Typical Mineral Particles / X. Zhang, G. Zhuang, J. Chen, Y. Wang et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 12588-12596.
8. Heterogeneous Uptake and Oxidation of SO₂ on Iron Oxides / H. Fu, X. Wang, H. Wu, Yong Yin et al. // J. Phys. Chem. C – 2007. - Vol. 111. – P. 6077-6085.
9. The effect of morphology of α-MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone / J. Jia, P. Zhang, L. Chen // Catal. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 6, N. 15. – P. 5841-5847.
10. Suib S.L. Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 1623-1631.

11. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Синтез та каталітична активність дисперсних оксидів мангану(IV) в реакції розкладання озону // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Т. 22, вип. 4 (62). – С. 6-14 .
12. L. Li. High-Capacity Sulfur Dioxide Absorbents for Diesel Emissions Control / L. Li, D. L. King. – Ind. Eng. Chem. Res., 2005 –Vol. 44. – P. 168-177.
13. Wang X., Li Y. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods // Chem. Eur. J. – 2003. – Vol. 9, N 1. – P. 300-306.
14. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries / X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, B. Jia // J. Nanomaterials. – 2013. – Vol. 2013. – ID 736375.
15. Kumar H., Sangwan M., Sangwan P. Synthesis and Characterization of MnO₂ Nanoparticles using Co-precipitation Technique // Inter. J. Chem. and Chem. Engin. – 2013. – Vol. 3, N 3. – P. 155-160.
16. Ahmed K.A.M., Huang K. Formation of Mn₃O₄ nanobelts through the solvothermal process and their photocatalytic property // in Press. – 2014. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.08.014>
17. Musil M., Choi B., Tsutsumi A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂ Synthesized by Redox Method // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, N 10. – P. A2058-A2065.
18. Synthesis and formation mechanism of urchin-like nano/micro-hybrid α -MnO₂ / Y. Chen, Y. Hong, Y. Ma, J. Li // J. Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 490. – P. 331–335.
19. Годунов Е. Б. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». – М., 2014. – 236 с.
20. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides / E. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney et al. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 366. – P. 475-485.
21. Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation / L. Zhou, J. Zhang, J. He, Y. Hu, H. Tian // Mater. Res. Bulletin. – 2011. – Vol. 46. – P. 1714–1722
22. Li Z., Xu J. Facile hydrothermal synthesis of flowerlike MnO₂ constructed by ultrathin nanosheets for supercapacitors // Biointerface Res. Appl. Chem. – 2016. – Vol. 6, N 1. – P. 1070-1074
23. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β -MnO₂ nanostructures / N. Sul, Y. Duan, X. Jiao, D. Chen // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 8560-8565.

24. Almquist C., Krekeler M., Jiang L. An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.102>
25. Structural and chemical disorder of cryptomelane promoted by alkali doping: Influence on catalytic properties / V.P. Santos, O.S.G.P. Soares, J.J.W. Bakker, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J. Gascon, F. Kapteijn, J.L. Figueiredo // *J. Catal.* – 2012. – Vol. 293. – P. 165-174.
26. Fe-doped cryptomelane synthesized by refluxing at atmosphere: structure, properties and photocatalytic degradation of phenol / H. Yin, X. Dai, M. Zhu, F. Li, X. Feng, F. Liu // *J. Hazard. Mater.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.055>
27. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition / Jinzhu Maa,b,c, Caixia Wang, Hong He // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – Vol. 201. – P. 503-510.
28. Adsorptive and Acidic Properties, Reversible Lattice Oxygen Evolution, and Catalytic Mechanism of Cryptomelane-Type Manganese Oxides as Oxidation Catalysts / J. Luo, Q. Zhang, J. Garcia-Martinez, S. L. Suib. – *Jacs Articles*: 2008. – P. 3198-3207.
29. Khaleel A. Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification / A. Khaleel, P. N. Kapoor¹, K. J. Klabunde – *Nanostructured Materials*. – Vol. 11, №4, 1999. – P. 459-468.
30. Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents / E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz et al. // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7, №12. – P. 2505- 2510.
31. Tremendous Effect of the Morphology of Birnessite-Type Manganese Oxide Nanostructures on Catalytic Activity / J. Hou, Y. Li, M. Mao, L. Ren et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 14981–14987.
32. Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods / J. Hou, Y. Li, L. Liu, L. Ren et al. // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1. – P. 6736–6741.
33. Tuning the K⁺ Concentration in the Tunnel of OMS-2 Nanorods Leads to a Significant Enhancement of the Catalytic Activity for Benzene Oxidation / J. Hou, L. Liu, Y. Li, M. Mao et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 47. – P. 13730–13736.
34. Surface oxygen vacancy induced α -MnO₂ nanofiber for highly efficient ozone elimination / G. Zhu, J. Zhu, W. Jiang, Z. Zhang, J. Wang, Y. Zhu, Q. Zhang // *Appl. Catal. B, Environ.* – 2017. – Vol. 209. – P. 729-737.

35. Tuning the K^+ concentration in the tunnels of α - MnO_2 to increase the content of oxygen vacancy for ozone -elimination / G. Zhu, J. Zhu, W. Li, W. Yao, R. Zong, Y. Zhu, Q. Zhang// *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52, N 15. – P. 8684-8692.
36. Chughtai A. R. Effect of Metal Oxides and Black Carbon (Soot) on SO_2 / O_2 / H_2O Reaction Systems / A. R. Chughtai, M. E. Brooks, D. M. Smith – *Aerosol Science and Technology*, 1993. – P. 121-132.
37. Li L. Synthesis and Characterization of Silver Hollandite and Its Application in Emission Control / L. Li, D. L. King. – *Chem. Mater*, 2005. – Vol. 17. – P. 4335-4343.
38. Schneider W. F. Qualitative Differences in the Adsorption Chemistry of Acidic (CO_2 , SO_x) and Amphiphilic (NO_x) Species on the Alkaline Earth Oxides / W. F. Schneider. – *J. Phys. Chem. B*, 2004. – Vol. 108. – P. 273-282.
39. Low M. J. D. Reactions of Gaseous Pollutants with Solids. I. Infrared Study of the Sorption of SO , on CaO / M. J. D. Low, A. J. Goodsel, N. Takezawa. – *Environmental Science & Technology*, 1971. – Vol. 5, №12. – P. 1191-1195.
40. Jambor J. L. Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide / J. L. Jambo, J. E. Dutrizac. – *Chem. Rev.*, 1998. – Vol. 98. – P. 2549–2585.
41. Weckler B. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganeite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ) / B. Weckler, H. D. Lutz. – *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998. – Vol. 35. – P. 531-544.
42. Probing the morphology-device relation of Fe_2O_3 nanostructures towards photovoltaic and sensing applications / S. Agarwala, Z. H. Lim, E. Nicholsonb, G. W. Ho. – *The Royal Society of Chemistry*, 2011. – Vol. 4. – P. 194–205.
43. Сингенетичні напівсферичні концентрично-зональні включення гематиту у кварці заноришових пегматитів волині / Д. К. Возняк, С. С. Остапенко, О. А. Вишневський, Ю. А. Галабурда. – *Записки Українського мінералогічного товариства*. 2010, т. 7. – 18-27 с.
44. Zhu Lu-Ping. Template-Free Synthesis of Monodispersed and Single-Crystalline Cantaloupe-like Fe_2O_3 Superstructures / L.-P. Zhu, H.-M. Xiao, S.-Y. Fu. – *Crystal Growth & Design*, 2007. – Vol.7, № 2. – P. 177-182.
45. Reclamation of Acid Pickling Waste: Preparation of Nano α - Fe_2O_3 and Its Catalytic Performance / X. Li, X. You, B. Lu, X. Wu et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 20085–20091.
46. Controllable synthesis of hollow α - Fe_2O_3 nanostructures, their growth mechanism, and the morphology-reserved conversion to magnetic Fe_3O_4/C

- nanocomposites / Y. Huo, Y. Zhu, J. Xie, G. Cao et al. // The Royal Society of Chemistry. – 2013. – Vol.3. – P. 19097–19103.
47. Enhanced osteoinduction of electrospun scaffolds with assemblies of hematite nanoparticles as a bioactive interface / S. Ma, Z. Wang, Y. Guo, P. Wang et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2019. – Vol. 14. – P. 1051–1068.
 48. Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting / J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, Ji-W. Jang et al. // Scientific Reports. – 2013. – P. 1-8.
 49. Гетерофазное активирование процессов роста одномерных наноструктур гематита при окислении пластически деформированных порошков железа / В. А. Котенев, В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. В. Высоцкий. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т.51, № 5. – С.512-516.
 50. Three-Dimensional Hierarchical Flowerlike α -Fe₂O₃ Nanostructures: Synthesis and Ethanol-Sensing Properties / L. Wang, T. Fei, Z. Lou, T. Zhang. – ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011. – Vol. 3. – P. 4689–4694.
 51. Sangsefidi F. S. Fe₂O₃-CeO₂ ceramic nanocomposite oxide: characterization and investigation of the effect of morphology on its electrochemical hydrogen storage capacity / F. S. Sangsefidi, M. Salavati-Niasari. - ACS Appl. Energy Mater., 2018. – P. 1-31.
 52. Hematite with the Urchinlike Structure: Its Shape-Selective Synthesis, Magnetism, and Enhanced Photocatalytic Performance after TiO₂ Encapsulation / S. Zeng, K. Tang, T. Li, Z. Liang. – J. Phys. Chem. C, 2010. – Vol. 114. – P. 274–283.
 53. Adams J. W. The uptake of SO₂ on Saharan dust: a flow tube study / J. W. Adams, D. Rodriguez, R. A. Cox. – Atmos. Chem. Phys., 2005. – Vol. 5. – P. 2679–2689.
 54. Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols / G. Zhuang, Z. Yi, R. A. Duce, P. R. Brown. – Nature Publishing Group, 1992. – Vol. 355. – P. 537-539.
 55. Faust B. C. Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃ / B. C. Faust, M. R. Hoffmann, D. W. Bahnemann – J. Phys. Chem., 1989. – Vol. 93. – P. 6371-6381.
 56. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO₂ and NO₂ on mineral dust / M. Ullerstam, M. S. Johnson, R. Vogt, E. Ljungstrom. – Atmos. Chem. Phys., 2003. – Vol. 3. – P. 2043–2051.
 57. Leland J. K. Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs / J. K. Leland, A. J. Bard. – The Journal of Physical Chemistry, 1987. – Vol. 91, № 19. – P. 5076-5083.

58. Martin L. R. Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron-manganese synergism / L. R. Martin, T. W. Good. – Atmospheric Environment, 1991. – Vol. 25A, № 10. – P. 2395-2399.
59. Каталитический механизм «некаталитического автоокисления сульфита / А.Н. Ермаков, А.П. Пурмаль, // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 4. – с. 531-542.
60. Катализ окисления $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ ионами марганца/ А.Н. Ермаков, А.П. Пурмаль, // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 2. – с. 273-284.
61. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере / А.Н. Ермаков, И.К. Ларин, А.а. Угаров, А.П. Пурмаль, // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 4. – с. 524-537.
62. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure / R.N. DeGuzman, Y.F. Shen, E.J. Neth, S.L. Suib et al. // Chem. Mater. – 1994. Vol.6. – P. 815-821.
63. Synthesis and electrochemical properties of $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ nanorods for Lithium ion batteries / H.Zheng, C. Feng, S.-J. Kim, S.Yin et al. // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 88. – P. 225-230.
64. Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation H. / Tian, J. He, L. Liu, D. Wang // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 315-321.
65. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional $\alpha/\beta\text{-MnO}_2$ nanostructures. / N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, D. Chen – J. Phys. Chem., 2009. – Vol.113. – P. 8560-8565.
66. Стоян А. А. Вплив фазового складу оксидів феруму на їх активність в реакції розкладання озону. Дипломна робота магістра, Одеса, 2018. – 69 с.
67. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles at 100°C and its magnetic characterization / T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, B. Aktaş // J. Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 472, N 1-2. – P. 18-23.
68. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 5. – Перевод с нем. / Под редакцией Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
69. Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Unique Surface Chemistry on Magnesium Oxide As Shown by Enhanced Adsorption of Acid Gases (Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide) and Pressure Dependence / J. V. Stark, D. G. Park, I. Lagadic, K. J. Klabunde. – Chem. Mater., 1996. – Vol. 8. – P. 1904-1912.
70. A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles / C. R. Usher, H. Al-Hosney, S. Carlos-Cuellar, V. H. Grassian. – Journal of Geophysical Research, 2002. – Vol. 107. – P. 1-9.

71. Heterogeneous Uptake of Sulfur Dioxide On Aluminum and Magnesium Oxide Particles / A. L. Goodman, P. Li, C. R. Usher, V. H. Grassian. – J. Phys. Chem. A, 2001. – Vol. 105. – P. 6109-6120.
72. Mechanism of Heterogeneous Oxidation of Carbonyl Sulfide on Al_2O_3 : An in Situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Investigation / J. Liu, Y. Yu, Y. Mu, H. He. – J. Phys. Chem. B, 2006. – Vol. 110. – P. 3225-3230.
73. Claus Catalysis. 1. Adsorption of SO_2 on the Alumina Catalyst Studied by FTIR and EPR Spectroscopy / A. Datta, R. G. Cavell, R. W. Tower, Z. M. George. – J. Phys. Chem., 1985. – Vol. 89. – P. 443-449.
74. Vasconcellos C.M. Carvalho SO_x removal at FCC conditions by iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve / C.M. Vasconcellos, M.L.A. Gonçalves, M.M. Pereira, N.M.F. – Applied Catalysis A, General, 2015. – P. 1-28.
75. Wang J. SO_2 adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium–aluminate spinel sulfur-transfer catalyst / J.-a. Wang, C.-l. Li. – Applied Surface Science, 2000. – Vol. 161. – P. 406–416.
76. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений Монография. Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

ДОДАТОК

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ И ВИСТУПІВ НА КОНФЕРЕНЦІЯХ

1. Кіосе Т.О., Назар А.П. Закономірності хемосорбційного поглинання діоксиду сірки природними сорбентами, модифікованими азотовмісними основами та лугами// 74 звітна студ. конф. ОНУ імені І.І. Мечникова. – 26 квітня 2018 р. (**усна доповідь**).
2. Закріплені на природному клиноптилоліті хлориди 3d-металів в реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кіосе, Л.А. Раскола, Х.О. Голубчик, Г.Б. Шульга, А.П. Назар, А.А. Стоян // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2018. – Т. 23, вип. 2(65). – С. 6-17.
3. Кіосе Т.А., Назар А.П. Хемосорбционное поглощение диоксида серы природным и модифицированным базальтовым туфом // «Хімічні проблеми сьогодення» Х всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених. – 27-29 березня 2018 р. : тези доп. – Вінниця, 2018. – С.107.
4. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Назар А.П. Хемосорбційне поглинання сульфур(IV) оксиду природним базальтовим туфом, модифікованим азотовмісними основами та лугами // «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи»: ІІІ всеукр. наук. конф., 17 квіт. 2019р.: тези доп. – Житомир, 2019. – С. 230.
5. Кіосе Т.О., Ракитська Т., Назар А., Кіосе Т.М. Низькотемпературне окиснення діоксиду сульфуру в присутності закріплених на природному трепелі комплексів купруму(ІІ) і паладію(ІІ) // Львівські хімічні читання-2019 : ХVІІ наук. конф., 2-5 черв. 2019 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2019 – С. 3 14.
6. Пат. № 133699 Україна, МПК В01 J 23/02 Хемосорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Назар А.П.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова – № у 2018 08571; заяв. 08.08.2018; надр. 25.04.2019, Бюл. №.8.
7. Моно- та біметальні комплекси закріплені на природному трепелі у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря Кіосе Т.О., Ракитська, Т.Л., Назар А.П., Раскола Л.А. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2019. – Т. 24, вип. 4 (72). – С. 6-17.