

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: «Фізико-хімічне обґрунтування складу каталізатора окиснення  
монооксиду карбону на основі солей Pd(II), Cu(II) та вуглецевого  
матеріалу»

«Physico-chemical substantiation of carbon monoxide oxidation catalyst composition based on  
Pd(II), Cu(II) salts and carbon material»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

**Тьотушкіна Карина Олександрівна**

Керівник: д. х. н., проф. Ракитська Т. Л. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Стрельцова О. О.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ 2020 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 р.

Оцінка \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Ракитська Т. Л.  
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.  
(підпис)

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню каталітичних та захисних властивостей композицій, до складу яких входять сполуки паладію(II), купруму(II) та вуглецевий нетканий матеріал, в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону. У роботі узагальнено результати попередніх досліджень з використанням ВВМ в якості адсорбентів і носіїв каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин; оцінено рівень розробки каталізаторів окиснення монооксиду карбону респіраторного призначення; досліджено вплив способу отримання каталізатора та вмісту в ньому Pd(II) і Cu(II) на його активність; досліджено вплив різних факторів на захисні властивості каталізатора та оцінено перспективи його використання в ЗІЗОД-СО промислового призначення. Встановлено, що закріплені на вуглецевому нетканому матеріалі каталізатори проявляють високу захисну та каталітичну активність в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря.

Робота виконувалася сумісно з Фізико-хімічним інститутом захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України в відділі № 2 в рамках д/б теми № 3.28.2 «Теоретичні засади створення високоефективних сорбційно-фільтруючих матеріалів і респіраторів на їх основі».

**Ключові слова:** сполуки паладію(II) та купруму(II), вуглецевий нетканий матеріал, низькотемпературне окиснення монооксиду карбону.

Робота викладена на 78 сторінках; містить 39 рисунків, 23 таблиці, один додаток, список літератури складається з 76 джерел.

## ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	8
1.1. Класифікація вуглецевих матеріалів і способи отримання ВВМ.....	8
1.2. Структурні, морфологічні, фізико-хімічні характеристики ВВМ та способи їх регулювання.....	9
1.2.1. Текстура та морфологія ВВМ, розмір та розподіл пір по розмірам, об'єм пір та питома площа поверхні.....	9
1.2.2. Природа поверхневих функціональних груп ВВМ.....	13
1.2.3. Термічна стійкість поверхневих функціональних груп та їх перетворення.....	15
1.2.4. Вплив температури на параметри кристалічної структури ВВМ....	18
1.2.5. Редокс-властивості вуглецевих матеріалів.....	20
1.2.6. Адсорбційні властивості ВВМ.....	20
1.3. Сучасний стан розробки каталізаторів окислення монооксиду вуглецю для спорядження засобів захисту органів дихання.....	22
1.3.1. Деякі стандартні вимоги.....	22
1.3.2. Відомості про деякі комерційні каталізатори окиснення монооксиду вуглецю.....	24
1.3.3. Засоби захисту органів дихання від монооксиду карбону.....	26
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	28
2.1. Методики проведення експерименту.....	28
2.1.1. Способи модифікування волокнистого вуглецевого нетканого матеріалу Карбопон В-Актив-200-65-А.....	28
2.1.2. Сканивна електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом.....	29
2.1.3. ІЧ-спектроскопія з Фур'є – перетворенням.....	29
2.1.4. Вимірювання рН суспензій.....	29
2.1.5. Методика отримання металокомплексних каталізаторів.....	30
2.1.6. Методика кінетичних досліджень та апаратура.....	30
2.2. Експериментальні дані та їх обговорення.....	32
2.2.1. Фізико-хімічні характеристики нетканого вуглецевого волокнистого матеріалу (ВВМ).....	32
2.2.1.1. Морфологія зразків ВВМ (Карбопон) та каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM$ .....	32
2.2.1.2. Хімічний склад ВВМ (Карбопон) та каталізатора	34

	$K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM$ .....	
2.2.1.3.	ІЧ-спектри $VBM$ та каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM$ (Карбопон).....	35
2.2.1.4.	Протолітичні властивості.....	39
2.2.2.	Кінетика окиснення монооксиду карбону киснем повітря в присутності каталізаторів $Pd(II)-Cu(II)/VBM$ .....	41
2.2.2.1.	Випробування низькотемпературного каталізатора окиснення монооксиду карбону $Pd(II)-Cu(II)/VBM-I$ киснем повітря.....	41
2.2.2.1.1.	Вплив зміни компонентів просочувального розчину на активність каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/VBM-I$ .....	41
2.2.2.1.2.	Вплив концентрації $Pd(II)$ у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_2H_5OH/VBM-I$ на кінетичні параметри реакції окиснення $CO$ киснем.....	42
2.2.2.1.3.	Вплив концентрації $Cu(II)$ у складі каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_2H_5OH/VBM-I$ на кінетичні параметри реакції окиснення $CO$ киснем повітря.....	44
2.2.2.1.4.	Вплив кількості шарів на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-C_2H_5OH/VBM-I$ в реакції низькотемпературного окиснення $CO$ киснем повітря.....	46
2.2.2.2.	Випробування низькотемпературного каталізатора окиснення монооксиду карбону $Pd(II)-Cu(II)/VBM-II$ киснем повітря.....	48
2.2.2.2.1.	Порівняльна характеристика активності каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/VBM$ .....	48
2.2.2.2.2.	Вплив способів модифікування $VBM-II$ на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/\bar{S}$ в реакції низькотемпературного окиснення $CO$ киснем повітря.....	49
2.2.2.2.3.	Вплив порядку нанесення компонентів каталізатора на активність композиції $Pd(II)-Cu(II)/VBM-II$ в реакції низькотемпературного окиснення $CO$ киснем повітря.....	51
2.2.2.2.4.	Вплив відносної міцності зв'язку $Pd(II)$ і $Cu(II)$ з поверхнею волокнистого вуглецевого нетканого матеріалу Карбопон В-Актив-200-65-А на активність композицій $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM-II$ .....	54
2.2.2.2.5.	Вплив концентрації $Cu(II)$ в складі каталізатора $Pd(II)-Cu(II)/VBM-II$ при її десорбції водою при $20^\circ C$ на кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення $CO$ киснем.....	55
2.2.2.2.6.	Вплив відносної міцності зв'язку $Pd(II)$ з поверхнею волокнистого вуглецевого нетканого матеріалу на активність композицій	

Pd(II)-Cu(II)/BBM-II.....	57
2.2.2.2.7. Вплив вологості повітря на активність композицій Pd(II)-Cu(II)/BBM-II..	59
2.2.2.3. Оптимізація умов використання каталізаторів $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-II$ в засобах захисту людини від монооксиду карбону...	60
2.2.2.3.1. Захисні властивості каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-II$ ....	60
2.2.2.3.2. Вплив лінійної швидкості ГПС на активність каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-II$ в реакції окиснення CO при різних початкових концентраціях монооксиду карбону та ефективного часу контакту.....	63
2.2.2.3.3. Вплив діоксиду сульфуру на активність композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/BBM-II$ .....	67
ВИСНОВКИ.....	70
ЛІТЕРАТУРА.....	72
ДОДАТОК.....	78

## ВСТУП

За формою знаходження активного компонента каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду карбону поділяються на металеві, оксидні та металокомплексні [1]. Серед металокомплексних каталізаторів провідне місце займають каталізатори Ваккер-типу, до складу яких входять сполуки паладію(II) та купруму(II), закріплені на носіях різного походження, а саме  $Al_2O_3$ , АВ (активоване вугілля),  $SiO_2$ , природні алюмосилікати та активовані вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) [1, 2]. За рахунок варіювання природи прекурсорів Pd(II), Cu(II), їх співвідношення та зміни структурно-адсорбційних і фізико-хімічних характеристик носіїв, відбувається корегування активності каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону (КНО-СО). У разі використання таких каталізаторів в промислових засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), вони повинні забезпечувати очистку повітря від СО до концентрації, що не перевищує гранично-припустиму (ГПК) для робочої зони ( $20 \text{ мг/м}^3$ )

Активовані вуглецеві волокнисті матеріали є перехідною формою [3]. ВВМ мають унікальні властивості: висока питома поверхня, гомогенна мікропориста структура, різноманіття поверхневих функціональних груп; співвідношення яких, можна варіювати шляхом хімічної та термічної обробки [3-7] та таким чином змінювати активність каталізаторів. До переваг ВВМ треба віднести відсутність зовнішньо- та внутрішньо-дифузійного гальмування адсорбційних та каталітичних процесів, низькі значення перепаду тиску, що є сприятливим для вивчення кінетики газофазних реакцій та у разі використання цих матеріалів в ЗІЗОД. Технологія отримання ВВМ є досить енерговитратною, що обумовлює високу вартість цих матеріалів. Але, незважаючи на це, дослідження показали їх ефективність при розробці каталізаторів окиснення фосфіну [8-10], розкладання озону [11-19], окиснення монооксиду карбону [5, 6, 20, 21] та як адсорбенти й каталізатори окиснення діоксиду сульфуру [22-24]. Аналіз

літературних джерел показав, що використання ВВМ в якості носіїв каталізаторів окиснення монооксиду карбону є дуже обмеженим, що гальмує розробку полегшених ЗІЗОД для робітників різних галузей промисловості.

Мета роботи – дослідити каталітичні та захисні властивості композицій, до складу яких входять сполуки паладію(II), купрум(II) та вуглецевий нетканий матеріал для низькотемпературного окиснення монооксиду карбону.

Для досягнення мети необхідно розв'язати низку завдань:

- узагальнити результати попередніх досліджень з використанням ВВМ в якості адсорбентів і носіїв каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин;
- оцінити рівень розробки каталізаторів окиснення монооксиду карбону респіраторного призначення;
- дослідити вплив вмісту Pd(II), Cu(II) та способу отримання каталізатора на його активність;
- дослідити вплив різних факторів на захисні властивості каталізатора та оцінити перспективи використання його в ЗІЗОД-СО промислового призначення.

## ВИСНОВКИ

1. Узагальнено результати попередніх досліджень з використанням ВВМ в якості адсорбентів і носіїв каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин та досліджено каталітичні та захисні властивості композицій, до складу яких входять сполуки паладію(II), купруму(II) та вуглецевий нетканий матеріал, в реакції низькотемпературного окиснення монооксиду карбону.
2. Встановлено, що зразки ВВМ (Карбопон) мають типову для вуглецевих матеріалів морфологію. При нанесенні компонентів каталізатора на ВВМ-II волокна не втрачають свою форму; утворення агломератів  $[Pd^0]_n$  не спостерігається; помітної додаткової ерозії поверхні за рахунок взаємодії паладію(II) з вуглецем не відбувається.
3. ІЧ-спектральні дослідження ВВМ-II і каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM-II$  підтвердили різноманіття поверхневих функціональних груп та появу нових смуг поглинання в зразках каталізатора –  $1052\text{cm}^{-1}$  (лактонна група) і  $917\text{cm}^{-1}$  за рахунок утворення комплексу Pd(II) з  $\pi$ -електронною системою.
4. На основі отриманої сукупності даних про вплив різних факторів (вмісту паладію(II), купруму(II), вологості повітря, лінійної швидкості та ефективного часу контакту каталізатору з ГПС) на захисні властивості каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM-II$  були відпрацьовані умови надійного використання запропонованого каталізатора в ЗІЗОД-СО промислового призначення.
5. Встановлено, що стабільна очистка повітря від монооксиду карбону до ГПК забезпечується у разі використання 5-ти шарового каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM-II$  при  $U = 2,1 \text{ cm/s}$ ,  $\tau' = 0,45 \text{ s}$  та  $m_{\text{ef}} = 0,85 \text{ g}$  або у разі використання 4х-шарового каталізатора  $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/VBM-II$  при  $C_{CO}^n = 50 \text{ mg/m}^3$  при всіх лінійних швидкостях ( $U = 2,1; 4,4$  та  $5,3 \text{ cm/s}$ )

6. Встановлено, що у разі використання каталізатора в засобах індивідуального захисту органів дихання необхідно передбачити стадію попередньої очистки повітря від  $\text{SO}_2$  та поглинання пари води, які є каталітичними отрутами.

## ЛІТЕРАТУРА

- 1 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
- 2 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 // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
- 3 Романенко А. В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства / А.В. Романенко, П.А. Симонов. – М.: Калвис, 2007. – 128 с.
- 4 Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres / J. Muniz, J. E. Herrero, A. B. Fuertes // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – Vol. 18. – P. 171-179.
- 5 Structured Au/FeO<sub>x</sub>/C Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov et al. // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 210. – P. 149-159.
- 6 Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation / D. Bulushev, I. Yuranov, E. Suvorova et al. // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 224. – P. 8-17.
- 7 Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO<sub>2</sub> removal / Kaixi Li, Licheng Ling, Chunxiang Lu et al. // Fuel Processing Technology. – 2001. – Vol. 70. – P. 151-158.
- 8 Ракитская Т. Л., Литвинская В. В., Абрамова Н. Н., Редько Т. Д., Попова Н. А. Влияние адсорбционно-структурных характеристик углеродного волокнистого материала на активность катализатора окисления фосфина // Журн. приклад. химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1415-1417.
- 9 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Редько Т. Д., Абрамова Н. Н. Технологические особенности производства катализаторов низкотемпературного окисления фосфина // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 6. – С. 16-19.
- 10 Ракитская Т. Л., Эннан А. А. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания : монография. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
- 11 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Абрамова Н. Н., Ракитский А. С. Каталитическое окисление фосфина // «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве»: Тр. 1-й Междунар. науч.-практ. конф. – Одесса:, 2002. – С. 200- 217.
- 12 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю., Литвинская В. В. Разработка материалов и катализаторов для средств защиты органов дыхания от озона // Безопасность труда в пром-сти. – 1993. – № 6. – С. 19- 20.
- 13 Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Эннан. А. А., Литвинская В. В.

- Кинетика низкотемпературного разложения озона углеродными волокнистыми материалами // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 5. – С. 763- 765.
- 14 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю. Углеродные волокнистые материалы для респиратора «Снежок ГП-Озон» // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62-64.
  - 15 Ракитская Т. Л., Бандурко А. Ю., Богинская О. В. Низкотемпературное разложение микроконцентраций озона углеродными волокнистыми материалами // Журн. приклад. химии. – 1996. – Т. 69, № 1. – С. 167- 169.
  - 16 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 53, N. 4. – P. 703-713.
  - 17 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y., Litvinskaya V. V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // Advances Environ. Research. – 2000. – Vol. 3, N. 4. – P. 472- 487.
  - 18 Rakitskaya T. L., Bandurko A. Y., Ennan A. A., Paina V. Y., Rakitskiy A. S. Carbon-fibrous-material-supported base catalysts of ozone decomposition // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – Vol. 43, No 2. – P. 153-160.
  - 19 Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения : [монография] / Т. Л. Ракитская, А. С. Труба, А. А. Эннан. – Одесса: Астропринт, 2019. – 224 с.
  - 20 Радкевич В. З., Сенько Т. Л., Хаминец С. Г. и др. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, вып. 4. – С. 570-576.
  - 21 Радкевич В. З., Вильсон К., Хаминец С. Г. и др. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволоконистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, вып. 2. – С. 263-278.
  - 22 Catalytic removal of SO<sub>2</sub> over ammonia-activated carbon fibers / Kaixi Li, Licheng Ling, Chunxiang Lu et al. // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 1803-1808.
  - 23 Dynamic adsorption on activated carbons of SO<sub>2</sub> traces in air I. Adsorption capacities / C. Martin, A. Perrard, J.P. Joly et al. // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2235-2246.
  - 24 Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product / Paolo Davini // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 277-284.
  - 25 Ермоленко И.Н. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы / И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько. – Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.
  - 26 Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х. А. Аль-Вадхав // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, вып. 1. – С. 3-18.
  - 27 Губанов А. А. Разработка процесса электрохимической модификации

- поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков Москва: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03.; 05.17.06 Москва, 2015. 148 с.
- 28 Dynamic behaviour of activated carbon catalysts during ozone decomposition at room temperature / C. Subrahmanyam, D. Bulushev, L. Kiwi-Minsker // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 61. – P. 98-106.
  - 29 Removal of SO<sub>2</sub> by activated carbon fibers in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O / V. Gaur, R. Asthana, N. Verma // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 46-60.
  - 30 Ракитская Т. Д., Редько Т. Д. Закономерности сорбции ионов тяжелых металлов на активированном углеродном волокне и его модифицированных образцах, 2012. 123 с.
  - 31 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И. Влияние температурно-временных факторов на направление процесса окисления углеродных материалов озоном // *Вест. Моск. ун-та. Химия*. – 1983. – Т. 24, вып. 6. – С. 462-466.
  - 32 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И., Лазарева Т. С. и др. Влияние низкотемпературной обработки углеродного волокна озоном на межслоевую прочность углепластиков // *Мех. композиц. матер.* – 1988. – Т. 1. – С. 166-168.
  - 33 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И. Каталитическое разложение озона на поверхности активированной углеродной ткани // *Журн. физ. хим.* – 1989. – Т. 63, вып. 10. – С. 2606-2609.
  - 34 Взаимодействие озона с микроволокнистыми материалами / А. И. Климук, Л. А. Обвинцева, В. Л. Кучаев и др. // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2008. – Т. LII, вып. 5. – С. 102-111.
  - 35 PAN-based activated carbon fiber composites for sulfur dioxide conversion: influence of fiber activation method / I. Martin-Gullon, R. Andrews, M. Jagtoyen et al. // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80. – P. 969-977.
  - 36 Removal of SO<sub>2</sub> from O<sub>2</sub>-containing flue gas by activated carbon fiber (ACF) impregnated with NH<sub>3</sub> / Lüsi Xu, Jia Guo, Feng Jin et al. // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 62. – P. 823-826.
  - 37 Carbon materials as catalyst supports for SO<sub>2</sub> oxidation: catalytic activity of CuO-AC / H-H. Tseng, M-Y. Wey, C-H. Fu // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 139-149.
  - 38 Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers / I. Mochida, Y. Koraia, M. Shirahama et al. // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 227-239.
  - 39 Remarkable Catalytic Activity of Calcined Pitch Based Activated Carbon Fiber for Oxidative Removal of SO<sub>2</sub> as Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / I. Mochida, K. Kuroda, S. Miyamoto et al. // *Energy & Fuels*. – 1997. – Vol. 11. – P. 272-276.
  - 40 Oberflächenoxyden des Kohlenstoffs / H. P. Boehm, E. Diehl // *Angew.Chem*. – 1964. – B. 76, №17. – S. 742-751.
  - 41 The ion-and electron exchange properties of activated carbon in relation to its beaviours as a catalyst and adsorbent / V. A. Garten, D. E. Weiss // *Rev.pure and Appl.Chem*. – 1957. – Vol. 7. – P. 69-118.

- 42 Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO<sub>2</sub> and CO from activated carbons / S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia et al. // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 1297-1308.
- 43 Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons / G. de la Puente, J. J. Pis, J. A. Menendez et al. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1997. – Vol. 43. – P. 125-138.
- 44 Углеродные волокна и углекомполиты / Э. Фитцер // М.: Мир. – 1988. – 336 с.
- 45 Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы / Л. А. Земскова, И. В. Шевелёва // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2004. – Т. XLVIII, вып. 5. – С. 53-57.
- 46 PAN-based activated carbon fibres: Production, characterization and applications / P. Bajaj, Anuj Dhawan // *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. – 1997. – Vol. 22. – P. 222-235.
- 47 Influence of heat treatment on physical–chemical properties of PAN-based carbon fiber / S. Wang, Z. Chen, W. Ma et al. // *Ceramics International*. – 2006. – Vol. 32. – P. 291-295.
- 48 Yamamoto Y., Matsuzaki T., Ohdan K. and Okamoto Y. Structure and Electronic State of PdCl<sub>2</sub>–CuCl<sub>2</sub> Catalysts Supported on Activated Carbon. *Journal of Catalysis*. 1996. Vol. 161. № 2. – P. 577–586.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0220>
- 49 Park E. D. and Lee J. S. Effect of Surface Treatment of the Support on CO Oxidation over Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts. *Journal of Catalysis*. 2000. Vol. 193. № 1. – P. 5–15.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
- 50 Park E. D., Choi S. H. and Lee J. S. Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-Type Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104. № 23. – P. 5586–5594.  
<https://doi.org/10.1021/jp000583z>
- 51 Тарковская И.А., Тихонова Л.П. Сорбция ионов цветных и благородных металлов из водных растворов модифицированными углеродными тканями // *Химия и технология воды*. – 1995. – Т. 17, вып. 2. – С. 175-179.
- 52 Адсорбция хлорокомплексов палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры / С. А. Симонова, А. В. Щукарев, А. А. Лысенко и др. // *Журнал "Химические волокна"*. – 2008. – Вып. 4. – С. 1-7.
- 53 Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами / Э. Р. Валинурова, А. Р. Гимаева, Ф. Х. Кудашева // *Вестник Башкирского университета*. – 2009. – Т. 14, вып. 2. – С. 385-388.
- 54 Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Д. К. Игдавлетова и др. // *Вестник Башкирского университета*. – 2011. – Т. 11, вып. 3. – С. 350-356.

- 55 Адсорбция палладия, платины и золота углеродными волокнами различной структуры / В. А. Лихолубов. // Вест. Рос. ак.наук. – 2008. – Т. 28. – С. 237-251.
- 56 Валинурова Э. Р. Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э.Р. Валинурова, Г.Ф. Шаймухаметова, А.А. Кожанова и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – С. 104-108.
- 57 Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э. Р. Валинурова, Г. Ф. Шаймухаметова, А. А. Кожанова и др. // Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, вып. 11. – С. 103-108.
- 58 Luna B., G., Winchester, J., Grose, J., Mulloth, L., & Perry, J. Evaluation of Commercial Off-the-Shelf Sorbents & Catalysts for Control of Ammonia and Carbon Monoxide // 40th International Conference on Environmental Systems. – 2010. – С. 6062. <https://doi.org/10.2514/6.2010-6062>
- 59 Croll L. Billingsley, B., Brey, L., Fansler, D., & Martinson, P Design and Evaluation of Escape and CBRN Respirator Cartridges Using Nano Gold Carbon Monoxide Oxidation Catalysts // 10th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Stockholm. – 2010. – Т. 8. – №. 11.
- 60 Punde S.S., Tatarchuk B.J. CO removal at ambient conditions: Catalyst screening and impact of operating conditions // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 183. – P. 43-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.007>
- 61 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 // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т. 18, № 4(48). – С. 5-12.
- 62 Заявка 2141355 Великобритания, 1984. Palladium oxidation catalyst / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc.
- 63 Пат. 4521530 США, 1985. Catalyst of palladium, copper and nickel on a substrate / V.F. Zackay, D.R. Rowe; Teledyne Ind., Inc., Teledyne Water Pik.
- 64 Пат. 4158643 США, 1979. Catalytic carbon for oxidation of carbon monoxide in the presence of sulphur dioxide / R.K. Sinha; Calgon Corp.
- 65 Заявка 1498571 Великобритания, 1978. Preparation of active-carbon-supported catalysts / R.K. Sinha; Calgon Corp.
- 66 Заявка 1498572 Великобритания, 1978. Preparation of active carbon-supported oxidation catalysts / R.K. Sinha; Calgon Corp.
- 67 Углеродные наноструктуры, восстановление из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов / Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко // Нац. исслед. техн. ун-тет «МИСиС». – 2014. – Т. 17, вып. 3. – С. 157-167.

- 68 ИК-спектроскопическое исследование колебательных состояний в низкоразмерном нанокристаллическом углероде с изменяющейся структурой / А. Н. Бехтерев, В. М. Золотарев // С. 91-96.
- 69 Влияние кислородсодержащих групп на колебательные спектры оксида графена / С. Г. Степаньян, А. Ю. Иванов, Л. Адамович и др. // Физ.-техн. инст. низк. темперю. – 2016. – Т. 14, вып. 4. – С. 513-526.
- 70 Исследование органического вещества торфа методом ИК-Фурье спектроскопии / О. С. Половецкая, Т. А. Арсеньева, М. Д. Половецкий // Приволжский науч. вест. – 2015. – Т. 7, вып. 47. – С. 12-18.
- 71 Братков И. В. Разработка способа получения, электрохимические свойства и применение окисленных природных и модифицированных графитов. И: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03, 2015. 184 с.
- 72 Влияние окислительной обработки на свойства углеродных материалов из микрокристаллической целлюлозы / Н. М. Микова, И. П. Иванов, Н. В. Чесноков, В. Ф. Каргин // Химия растит. сырья. – 2014. – Т. 2. – С. 51-59.
- 73 Пат. 2370583 Россия. Способ придания волокнистым материалам гидрофильных свойств / С. Ю. Богачева, А. Ф. Капитанов, Б. А. Измайлов.
- 74 Инфракрасная спектроскопия / И. В. Колесник, Н. А. Саполетова // Моск. гос. ун-тет им. М.В. Ломоносова, ф-т Наук о материалах. – 2011. – 86 с.
- 75 P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin et.al. On the nature of the interaction of  $H_2PdCl_4$  with the surface of graphite-like carbon materials // Carbon. 1997. Vol. 35. № 1. – P. 73–82.
- 76 Composites Containing Inorganic Ion Exchangers and Graphene Oxide: Hydrophilic–Hydrophobic and Sorption Properties (Review) / Y. S. Dzyazko, Y. M. Volkovich, M. O. Chaban // In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics.: Springer, Cham., 2020. – Vol 246. – P. 93-110.

## ДОДАТКИ

### Додаток А

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ І ВИСТУПІВ НА КОНФЕРЕНЦІЯХ

1. Тьотушкіна К.О. Каталітична активність купрум-паладієвих комплексів, закріплених на кислотно-модифікованому базальтовому туфі, в реакції окиснення монооксиду карбону киснем // Науковий керівник – к.х.н., доц. Т.О. Кіосе // 75 звітна студ. конф. ОНУ імені І.І. Мечникова. – 24 квітня 2019 р. (*стендова доповідь*).
2. Кіосе Т., Ракитська Т., Джига Г., Тьотушкіна К. Вплив кислотного модифікування базальтового туфу на активність закріплених купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем // Львівські хімічні читання-2019: XVII наук. конф., 2-5 черв. 2019 р.: зб. наук. праць. – Львів, 2019 – С. 3-13 (*стендова доповідь*).
3. Хемосорбційно-каталітичні властивості синтетичного цеоліта КА, модифікованого солями d-металлів, в процесі очищення повітря від діоксиду сери / Раскола Л.А., Тьотушкіна К.А., Кіосе Т.М. // "Хімічні Каразінські читання-2019": XI всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2019 р. : тези доп. – Харків, 2019. – С. 39.
4. Пат. № 143307 Україна, МПК В 01 J 23/44 Спосіб виготовлення каталізатора для очищення повітря від монооксиду карбону / Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Тьотушкіна К.А., Раскола Л.А.; заявник та патентовласник Одеса, ОНУ імені І.І. Мечникова – № у 201912033; заяв. 19.12.2019; ; надр. 27.07.2020, Бюл. №.14.
5. Вплив кислотного модифікування природних алюмосилікатів на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів окиснення монооксиду карбону / Кіосе Т.О., Ракитська Т.Л., Тьотушкіна К.О., Кіосе Т. М., Приступа Б.В. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2020. – Т. 25, вип. 3 (75). – С. 33-42.