

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

**на тему: «Дослідження впливу йонів перехідних металів,
допованих методом імпрегнування в структуру криptomелана,
на кінетику розкладання озону»**

«Investigation of the effect of transition metal ions doped by the impregnation method
in the structure of cryptomelane on the kinetics of ozone decomposition»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія
Сауляк Віта Віталіївна

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

Рецензент: д.х.н., проф. Марцинко О.Е.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ 2021 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії
протокол № ____ від « ____ » _____ 2021 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

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

РЕФЕРАТ

Мета роботи – дослідити вплив способу отримання α -MnO₂ (OMS-2) та способу допування йонів Fe³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ в структуру α -MnO₂ на каталітичну активність зразків в реакції розкладання озону.

Систематизовано літературні данні щодо методів синтезу допованого іонами перехідних металів криптомелану та його каталітичної активності.

Синтезовані зразки охарактеризовані методами РФА та ІЧ-спектроскопії. визначено їх фазовий склад; досліджено вплив природи перехідного металу, його концентрації та способу отримання допованих зразків на їх каталітичну активність в реакції розкладання озону.

Встановлено, що каталітична активність зразків M/OMS-2, отриманих методом імпрегнування, залежить від співвідношення реагентів [M]/[O₃], природи іону перехідного металу та способу його допування. .

При порівнянні активності зразків OMS та M/OMS-2, отриманих методом імпрегнування та reflux-методом встановлено, що імпрегновані зразки більш активно розкладають озон, ніж зразки, отримані reflux-методом.

Робота представлена на 57 с., містить 19 рис. і 6 табл., список використаної літератури складає 59 джерел.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти в рамках д/б теми № 310 "Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів», № держреєстрації – 0121U109168 (Науковий керівник д.х.н., проф. Ракитська Т.Л.).

КРИПТОМЕЛАН, ДОПОВАНІ ОКСИДИ МАНГАНУ, ПЕРЕХІДНІ МЕТАЛИ,
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ РОЗКЛАДАННЯ ОЗОНУ

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Структура поліморфних форм MnO_2	6
1.2. MnO_2 -каталізатори розкладання озону.....	7
1.3. Способи отримання допованих форм криптомелану	21
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	24
2.1. Методика синтезу та тестування.....	24
2.1.1. Синтез криптомелану.....	24
2.1.2. Синтез допованого криптомелану <i>M/OMS(II)-Impr</i>	24
2.1.3. Рентгенофазове дослідження.....	25
2.1.4. ІЧ-спектроскопія с Фурьє-перетворенням.....	25
2.1.5. Сканівна електронна мікроскопія	25
2.1.6. Методика тестування зразків в реакції розкладання озону....	25
2.2. Результати та їх обговорення.....	27
2.2.1. Фазовий склад.....	27
2.2.2. ІЧ-спектроскопія.....	27
2.2.3. Морфологія зразків <i>OMS-2</i> та <i>M/OMS-2-Impr</i>	29
2.2.4. Тестування зразків <i>OMS-2</i> та <i>M/OMS-2-Impr</i> в реакції низько- температурного розкладання озону.....	31
Вплив природи металу.....	31
Вплив концентрації йону металу.....	36
Вплив початкової концентрації озону.....	38
Вплив способу отримання <i>M/OMS-2</i>	43
ВИСНОВКИ	47
ЛІТЕРАТУРА	48
ДОДАТОК	53

ВСТУП

Озон відноситься до надзвичайно токсичних газоподібних сполук ($\text{ГПК}_{\text{O}_3} = 0,1 \text{ мг/м}^3$), джерелами виділення якого є зварювальне виробництво, офісна техніка, а також виробництва, де озон використовують в якості реагенту [1, 2]. Для розкладання озону використовують різноманітні методи [2], проте публікації за останні роки свідчать про перевагу каталітичних. Каталізатори на основі діоксиду мангану привертають велику увагу дослідників, оскільки є найбільш активними в реакції розкладання озону [3]. За даними [4-7] серед поліморфних форм діоксиду мангану найбільшу каталітичну активність в реакції розкладання озону виявляє $\alpha\text{-MnO}_2$ (OMS-2, криптомелан), для якого структурні, морфологічні та інші фізико-хімічні характеристики суттєво залежать від способу отримання та умов синтезу. Останнім часом підвищення каталітичної активності оксидів мангану пов'язують зі збільшенням вмісту кисневих вакансій, яке досягається різними методами, наприклад, допуванням іонами K^+ [8] і перехідних металів [9, 10]; вакуумуванням при різних температурах і тривалості [11]; протонуванням поверхні [12] та ускладненням композицій шляхом нанесення MnO_2 на пористі носії [13, 14]. За даними [15] активність $\alpha\text{-MnO}_2$, допованого йонами Fe, Co, Ce, в реакції з озоном зменшується в ряді $\text{Ce/OMS-2}(\alpha\text{-MnO}_2) \approx \text{OMS-2} > \text{Co/OMS-2} > \text{Fe/OMS-2}$. Крім роботи [16], на цей час більш докладна інформація про результати дослідження розкладання озону зразками M/OMS-2 (M – йони перехідних металів), відсутня.

Мета роботи – дослідити вплив природи металу, концентрації металу та озону на активність допованих зразків криптомелану, отриманих методом імпрегнації, в реакції розкладання озону.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- здійснити літературний пошук та провести аналіз даних про склад та активність каталізаторів розкладання озону на основі діоксиду мангану;

- отримати reflux-методом зразок OMS-2 та методом імпрегнування зразки M/OMS-2 ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) з різним вмістом йону металу та дослідити їх структуру;
- тестувати в реакції розкладання озону зразки OMS-2 і M/OMS-2-Impr при $C_{\text{O}_3}^{\text{п}} = 100\text{-}300 \text{ мг/м}^3$ та визначити кінетичні та стехіометричні параметри реакції;
- провести порівняльний аналіз даних щодо активності зразків M/OMS-2, отриманих різними методами.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу літературних даних зроблено наступні висновки:
 - 1.1. Активність MnO_2 в реакції розкладання озону залежить від структури та морфології оксидної форми, умов її термічної обробки та природи металу допованого в структуру MnO_2 .
 - 1.2. Кислотне модифікування зразків та застосування поверхнево-активних речовин призводить до підвищення їх каталітичної активності, а в умовах підвищеної вологості їх активність знижується.
 - 1.3. Оксидні форми мангану та їх доповані форми, синтезовані на поверхні активованого вугілля характеризуються встановленням довготривалих стаціонарних режимів, при використанні в якості носія діатоміту зразки малоактивні, а при використанні Al_2O_3 зразки виявляють високу активність навіть за умови $m_k = 0,005$ г та $\text{RH} \approx 0$.
2. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що зразки OMS-2 та M/OMS-2-Impr ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) містять лише фазу криптомелану, а фази оксидів металів не виявляються. Доповані іони металів не змінюють параметри кристалічної решітки криптомелану, проте незначно зменшують розмір кристалітів. Отримані дані підтверджуються ІЧ-спектральними дослідженнями.
3. Встановлено, що імпрегновані зразки мають характерну для криптомелану морфологію нановолокон, що утворюють агрегати різної форми. Іони купруму(II) і кобальту(II) практично не впливають на морфологію криптомелану, а у зразках Fe/OMS-2-Impr формуються більш щільні утворення глобулярної форми.
4. Кінетичні дослідження показали, що активність каталізаторів визначається як вмістом іону металу, так і його природою. Для низькому вмісті йонів металу ($\omega_M = 0,64$ мас. %) йони купруму(II) і феруму(III) проявляють прискорюючу дію, а йони кобальту(II) – гальмуючу. При збільшенні

вмісту допованого металу максимальні значення параметрів спостерігаються для зразку Co/OMS-2-Impr .

5. При варіюванні початкової концентрації озону в озono-повітряній суміші встановлено, що для всіх систем зі збільшенням $C_{O_3}^0$ лінійно зростає початкова швидкість та зменшується час напівперетворення озону ($\tau_{1/2}$). Отримані дані вказують на перший порядок по озону на початковому етапі реакції та протікання процесу за радикально-ланцюговим механізмом з часом.
6. При порівнянні каталітичної активності допованого криptomелану отриманого різними способами встановлено, що імпрегновані зразки більш активно розкладають озон, ніж зразки, отримані reflux-методом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya., Litvinskaya V.V. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // *Adv. Environ. Res.* – 2000. – Vol. 3, N 4. – P. 472-487.
2. Rakitskaya T. L., Truba A.S., Ennan A.A., Volkova V.Y. Aerosols Containing Nanostructured Polyphase Magnetite: Physicochemical and Catalytic Properties. Chapter in book: «Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications» – New York: Nova Science Publishers Inc., 2019. – C. 327-375.
3. Oyama S.T. Chemical and catalytic properties of ozone // *Catal. Rev.* – 2000. – Vol. 42, N 3. – P. 279-322.
4. Jia J., Zhang P., Chen L. Catalytic decomposition of gaseous ozone over manganese dioxides with different crystal structures // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 189. – P. 210-218.
5. Liu Y., Zhang P. Catalytic decomposition of gaseous ozone over todorokite-type manganese dioxides at room temperature: Effects of cerium modification // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2017. – Vol. 530. – P. 102-110.
6. Tatibouet J.-M., Valange S., Touati H. Near-ambient temperature ozone decomposition kinetics on manganese oxide-based catalysts // *Appl. Catal. A, General.* – 2019. – Vol. 569. – P. 126-133.
7. Oxygen vacancies induced by transition metal doping in γ -MnO₂ for highly efficient ozone decomposition / X. Li, J. Ma, L. Yang, G. He, C. Zhang, R. Zhang, H. He // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Just Accepted Manuscript. – (42 p).
8. Tuning the K⁺ concentration in the tunnels of α -MnO₂ 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.

9. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation / M. Özacar, A.S. Poyraz, H.C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S.L. Suib // *Appl. Catal. A, Gen.* – 2013. – 43 p.
10. Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction / J. Jia, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang // *Applied Catalysis A, General.* – 2017. – Vol. 546. – P. 79-86.
11. 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.
12. Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing δ -MnO₂ catalysts. / T. Gopi, G. Swetha, S. Chandra Shekar, C. Ramakrishna, Bijendra Saini, R. Krishna, P.V.L. Rao // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 92. – P. 51-55.
13. Facile Synthesis of Activated Carbon-Supported Porous Manganese Oxide via in situ Reduction of Permanganate for Ozone Decomposition / C. Jiang, P. Zhang, B. Zhang, J. Li, M. Wang // *Ozone: Sci. Engin.* – 2013. – Vol. 35, N4. – P. 308-315.
14. Synthesis of doped MnO_x/diatomite composites for catalyzing ozone decomposition / Y. Rao, D. Zeng, X. Cao, G. Qin, S. Li // *Ceramics International.* – 2019. – Vol. 45, N 6. – P. 6966-6971.
15. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2017. – Vol. 201. – P. 503-510.
16. Ракитська Т.Л., Труба А.С., Нагаєвська А.В. Криптомелан, модифікований іонами перехідних металів: структура та каталітична активність в реакції розкладання озону // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2018. – Т. 23, вип. 4 (68). – С. 23-32.

17. Wang X., Li Y. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods // *Chem. Eur. J.* – 2003. – Vol. 9, N 1. – P. 300-306.
18. 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.
19. 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.
20. Ahmed K.A.M., Huang K. Formation of Mn₃O₄ nanobelts through the solvothermal process and their photocatalytic property // *Arabian J. Chem.* – 2019. – Vol. 12, N 3. – P. 429-439
21. 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.
22. 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.
23. Годунов Е. Б. Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с сернокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 «Физическая химия». – М., 2014. – 236 с.
24. 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.
25. 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.

26. Higher Oxidation State Responsible for Ozone Decomposition at Room Temperature over Manganese and Cobalt Oxides: Effect of Calcination Temperature / W.-X. Tang, H.-D. Liu, X.-F. Wu, Y.-F. Chen // *Ozone: Sci. Engen.* – 2015. – Vol. 36, N 5. – P. 502-512.
27. Oxygen vacancies induced by transition metal doping in γ -MnO₂ for highly efficient ozone decomposition / X. Li, J. Ma, L. Yang, G. He, C. Zhang, R. Zhang, H. He // *Environ. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 52, N 21. – P. 12685-12696.
28. Nitric acid-treated birnessite-type MnO₂: An efficient and hydrophobic material for humid ozone decomposition / Y. Liu, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 442. – P. 640-649.
29. Liu Y., Zhang P. Removing surface hydroxyl groups of Ce-Modified MnO₂ to significantly improve its stability for gaseous ozone decomposition // *J. Phys. Chem. C.* – 2017.- Vol. 121, N 42. – P. 23488-23497.
30. The Effects of Mn²⁺ Precursors on the Structure and Ozone Decomposition Activity of Cryptomelane-Type Manganese Oxide (OMS-2) Catalysts / C. Wang, J. Ma, F. Liu, H. He, R. Zhang // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 23119-23126.
31. Heat treatment of MnCO₃: An easy way to obtain efficient and stable MnO₂ for humid O₃ decomposition / Y. Liu, P. Zhang, J. Zhan, L. Liu // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 463. – P. 374-385.
32. Jia J., Zhang P., Chen L. The effect of morphology of α -MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone / *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – 7 p. DOI: 10.1039/c6cy00301j
33. Facile synthesis of Fe-modified manganese oxide with high content of oxygen vacancies for efficient airborne ozone destruction / J. Jia, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang // *Applied Catalysis A, General.* – 2017. – Vol. 546. – P. 79-86
34. The effect of tungsten doping on the catalytic activity of α -MnO₂ nano-material for ozone decomposition under humid condition / Y. Yang, J. Jia, Y. Liu, P. Zhang // *Appl. Catal. A, Gen.* – 2018. – Vol. 562. – P. 132-141.

35. Facile synthesis of Ag-modified manganese oxide 2 for effective catalytic ozone decomposition / X. Li, J. Ma, C. Zhang, R. Zhang, H. He // *J. Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 80. – P. 159-168.
36. 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
37. 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.
38. 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 // *Chem. Engin. J.* – 2014. – Vol. 252. – P. 249-262.
39. Wang X., Li Y. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α - and β -MnO₂ Single Crystal Nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, N 12. – P. 2880-2881.
40. 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.
41. CO oxidation over gold supported on Cs, Li and Ti-doped cryptomelane materials / S.A.C. Carabineiro, V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo // *J. Coll. Interface Sci.* – 2016. – Vol. 480. – P. 17-29.
42. Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation / V.P. Santos, S.A.C. Carabineiro, J.J.W. Bakker, O.S.G.P. Soares, X. Chen, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, J. Gascon, F. Kapteijn // *J. Catal.* – 2014. – Vol. 309. – P. 58-65.
43. 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.* – 2015. – Vol. 296. – P. 221-229.

44. SO_x removal at FCC conditions by iron doped manganese oxide octahedral molecular sieve / C.M. Vasconcellos, M.L.A. Goncalves, M.M. Pereira, N.M.F. Carvalho // *Applied Catalysis A, Gen.* – 2015. – Vol. 498. – P. 69-75
45. Structure and properties of Co-doped cryptomelane and its enhanced removal of Pb²⁺ and Cr³⁺ from wastewater / H. Li, F. Liu, M. Zhu, X. Feng, J. Zhang, H. Yin // *Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 34. – P. 77-85.
46. Effects of Co and Ni co-doping on the physicochemical properties of cryptomelane and its enhanced performance on photocatalytic degradation of phenol / H. Sun, G. Qiu, Y. Wang, X. Feng, H. Yin, F. Liu // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 148. – P. 783-789.
47. A novel microwave absorption material of Ni doped cryptomelane type manganese oxides / H. Guan, Y. Wang, C. Dong, G. Chen, X. Xiao, Y. Wang // *Ceram. Intern.* – 2015. – Vol. 41. – P. 5688-5695.
48. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether / M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 220. – P. 320-327.
49. 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 // *Ceram. Intern.* – 2013. – Vol. 39. – P. 315-321.
50. The influence of silver on the properties of cryptomelane type manganese oxides in N₂O decomposition reaction / W. Gac, G. Giecko, S. Pasieczna-Patkowska, T. Borowiecki, L. Kepinski // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 137. – P. 397-402.
51. Nitrate reduction in water catalysed by Pd–Cu on different supports / O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira // *Desalination.* – 2011. – Vol. 279. – P. 367-374.
52. Catalytic removal of gaseous HCBz on Cu doped OMS: Effect of Cu location on catalytic performance / Y. Yang, J. Huang, S. Zhang, S. Wang, S. Deng, B. Wang, G. Yu // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 150-151. – P. 167-178

53. Cu-modified cryptomelane oxide as active catalyst for CO oxidation reactions / W.Y. Hernández, M.A. Centeno, S. Ivanova, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, J.A. Odriozol // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – Vol. 123-124. – P. 27-35.
54. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen / W.Y. Hernandez, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, S. Ivanova, M. Montes, J.A. Odriozol // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 157. – P. 160-165.
55. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure / R. DeGuzman, Y. Shen, E. Neth, S. Suib et al // *Chem. Mater.* – 1994. Vol. 6. – P. 815-821.
56. Structure and morphology of cryptomelane samples synthesized by different methods and their activity in the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen / T. Rakitskaya, A. Truba, A. Nazar, T. Kiose // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2021. – Vol. 716, N 1. – P. 103-111.
57. Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms / Rakitskaya T., Truba A., Dzhyga G., Nagaevs'ka A., Volkova V. // *Colloids Interfaces.* – 2018. – Vol. 2, N 4. – 61 (10 p.).
58. Structural, morphological, and catalytic properties of cryptomelane / Rakitskaya T., Truba A., Volkova V., Yaremov P. / In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications.* Springer Proceedings in Physics.: Springer, Cham., 2020. - Vol 246. – P. 59-77.
59. Озон. Физико-химические свойства и каталитические способы разложения : монография / Т.Л. Ракитская, А.С. Труба, А.А.-А. Эннан. – Одесса : Астропринт, 2020. – 224 с.