

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
В. В. Шелковников
« 15 » 06 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ OMS-2 КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КАТИОНАМИ Sn^{4+} , Fe^{3+} , В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ФОРМАЛЬДЕГИДА

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки
04.03.01 – Химия

Валерий Александрович Верхов

Зав. каф. физической
и коллоидной химии
профессор, д-р. хим. наук
О. В. Водянкина
« 15 » 06 2020 г.
Руководитель ВКР
профессор, д-р. хим. наук
О. В. Водянкина
Автор работы
студент группы 08604
В. А. Верхов

Томск – 2020

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов, в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Химический факультет

Кафедра физической и коллоидной химии

«УТВЕРЖДАЮ»



Руководитель ООП, к.х.н., доцент

уч. степень, звание

В.В. Шелковников

инициалы, фамилия

« 16 » марта 2020 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ РАБОТУ БАКАЛАВРА

студенту Верхов Валерий Александрович группа 08604
фамилия, имя, отчество

1. Тема выпускной работы: Исследование OMS-2 катализаторов, модифицированных катионами Sn^{4+} , Fe^{3+} , в реакциях окисления СО и формальдегида

Цель работы: определить влияния модифицирующих катионов Fe^{3+} , Sn^{4+} и условий синтеза MnOx со структурой OMS-2 на фазовый состав, структуру, текстурные характеристики, и каталитические свойства в реакциях окисления СО и формальдегида.

Задачи: (1) Синтезировать катализаторы MnOx со структурой OMS-2 с введением катионов металлов (Sn^{4+} , Fe^{3+}) при соотношении $\text{Mn/M} = 10/1$; $20/1$, а также образцы OMS-2 без модификатора; (2) Исследовать влияние природы и количества модифицирующих катионов, а также условий синтеза на фазовый состав и структурные характеристики синтезированных катализаторов со структурой OMS-2; (3) Исследовать влияние природы и количества модифицирующих катионов, а также условий синтеза на каталитические свойства полученных материалов в окислении СО и формальдегида.

2. Объекты, методы исследования и оценка достоверности результатов

Объектами исследования являются катализаторы OMS-2 модифицированные катионами Sn^{4+} , Fe^{3+} . Методы исследования: спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгенофлуоресцентный дисперсионный метод, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ с использованием программы Powder Cell 2.5.

3. Перечень основных этапов работы (сроки выполнения), ожидаемые результаты

Этапы: синтез катализаторов; установление элементного и фазового состава катализаторов, а также их структуры, величины удельной поверхности и размера пор; исследование каталитической активности катализатора в реакциях окисления СО и формальдегида. В результате исследования будут получены характеристики катализаторов: фазовый и элементный состав, структура, каталитические свойства.

4. Предприятие, организация, по заданию которого выполняется работа

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-30026).

Зав. кафедрой физ. и кол. химии,
д.х.н., профессор

Руководитель выпускной работы,
д.х.н., профессор
должность, место работы

Задание принял к исполнению «16» марта 2020
дата


подпись

О.В. Водянкина
инициалы, фамилия


подпись

О.В. Водянкина
инициалы, фамилия


подпись

В.А. Верхов
инициалы, фамилия

Реферат

Бакалаврская работа, 54 стр., 23 рис., 8 табл., 93 ист., 0 прил.

ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯ; ДИОКСИД МАРГАНЦА; OMS-2; ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ; МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; ОЛОВОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ; РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ; РФА; ОКИСЛЕНИЕ СО, ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА.

Объект исследования: катализаторы MnO_x ($1,7 < x < 2$) со структурой криптомелана (OMS-2), синтезированные гидротермальным методом, модифицированные катионами Fe^{3+} , Sn^{4+} .

Цель работы: определить влияние модифицирующих катионов Fe^{3+} , Sn^{4+} и условий синтеза катализаторов на основе MnO_x со структурой OMS-2 на фазовый состав, структуру, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакциях окисления СО и формальдегида.

Методом гидротермального синтеза получены образцы катализаторов, содержащих в качестве основной фазы OMS-2, а также модифицированные Sn-OMS-2 и Fe-OMS-2 катализаторы с варьированием количества модификатора. Установлен элементный состав образцов. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав полученных катализаторов. С использованием программы Powder Cell 2.5 были рассчитаны параметры решётки и размер ОКР. Определена площадь удельной поверхности и пористость образцов. Способность катализатора сохранять структуру в зависимости от температуры детектировали методом термогравиметрического анализа.

Установлено, что изменение прекурсоров существенно влияет на фазовый состав MnO_x катализаторов. Модификаторы способны образовывать собственную фазу. Ионы железа входят в полость канала лучше, чем ионы олова. С повышением концентрации модификатора, локализация ионов железа в каналах растёт, в то время как катионы олова склонны распределяться на внешней поверхности анизотропных частиц с образованием фазы SnO_2 . Модифицирование криптомелана оказывает влияние на его структурные и текстурные характеристики: введение катионов-модификаторов изменяет параметры кристаллической решётки, увеличивает площадь удельной поверхности. Каталитическая активность модифицированных катализаторов выше. Железные катализаторы проявили высокую активность в реакциях окисления.

Содержание

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор	7
1.1 Оксид марганца (IV)	7
1.2 Диоксид марганца со структурой криптомелана (OMS-2)	11
1.3 Методы синтеза OMS-2.....	13
1.3.1 Гидротермальный синтез.....	14
1.4 Модифицирование структуры OMS-2	15
1.5 Заключение к литературному обзору.....	17
Глава 2 Экспериментальная часть	18
2.1 Методика синтеза катализаторов OMS-2	18
2.2 Методы исследования катализаторов	21
2.2.1 Элементный анализ.....	21
2.2.2 Рентгенофазовый анализ	21
2.2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния	21
2.2.4 Синхронный термический анализ	21
2.2.5 Измерение удельной поверхности.....	22
2.3 Исследование каталитических свойств	22
Глава 3 Результаты и обсуждение	23
3.1 Исследование элементного состава катализаторов	23
3.2 Исследование фазовых и структурных характеристик катализаторов.....	26
3.3 Исследование текстурных характеристик катализаторов.....	35
3.4 Каталитические свойства образцов в реакции окисления СО.....	38
3.4.1 Расчёт энергии активации реакции окисления СО.....	40
3.5 Каталитические свойства образцов в реакции окисления формальдегида	43
Заключение.....	45
Список используемой литературы.....	45

ВВЕДЕНИЕ

Из-за бурного развития промышленности экология нашей планеты очень сильно подвергалась изменениям и не в лучшую сторону. В современном мире остро стоит вопрос о загрязнении окружающей среды. Уже сейчас многие производства нацелены не только на выпуск продукции, но и на снижение выбросов вредных веществ в окружающую среду. Данная проблема решается во многих областях наук. В химии возникло отдельное направление, получившее название «зелёная химия». В рамках этого направления решаются вопросы о снижении выбросов с помощью различных методов, таких как использование фильтров с катализаторами и сорбентами для очистки газовых выбросов от нежелательных продуктов, или же полное за цикливание производства и повторное использования растворителей, газовых потоков и др. Причина, по которой данная проблема до сих пор актуальна, это дороговизна очистного оборудования, многим предприятиям невыгодно вкладываться в создание дорогостоящих методов очистки. Поэтому разрабатываются более дешёвые и эффективные способы очистки.

Самыми распространёнными источниками загрязнения выступают промышленные предприятия и транспорт. Из неорганических загрязнителей можно выделить: монооксид углерода, обычно образующийся и выделяющийся при сжигании ископаемого топлива [1]; оксиды азота, выделяющиеся при сжигании угля на электростанциях и вносящие вклад в такие серьезные экологические проблемы, как кислотный дождь и фотохимический смог [2], а также сероводород, сернистые соединения и другие вещества антропогенного происхождения.

Органическими источниками загрязнения воздуха являются летучие органические соединения (ЛОС), включающие в себя широчайший спектр различных органических соединений (углеводороды, альдегиды, спирты, кетоны, и др.) Поскольку термическое окисление ЛОС требует достаточно высоких температур (обычно более 760°C [3]), перспективным методом обезвреживания стало их каталитическое окисление до CO_2 , H_2O , N_2 , в случае глубокого окисления, либо, в случае мягкого окисления, до получения ценных органических продуктов.

Остановимся на двух соединениях, являющиеся загрязнителями атмосферы: СО и формальдегид. Монооксид углерода (СО) – продукт неполного сгорания многих топлив (угля, нефти и т.д.). Представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха, чрезвычайно токсичный ($\text{ПДК}_{\text{CO}} = 20 \text{ мг/м}^3$).

Формальдегид (HCHO) является одним из наиболее распространенных загрязнителей воздуха в жилых помещениях ($\text{ПДК}_{\text{HCHO}} = 0,5 \text{ мг/м}^3$). В основном, непрерывное выделение HCHO происходит из-за гидролиза карбамидной смолы, содержащейся в деревянной мебели, строительных материалах и бытовых изделиях в течение многих лет. Доказано, что длительное воздействие HCHO может вызвать серьезные проблемы со здоровьем (в том числе возникновение раковых заболеваний) [4], поэтому существует задача удаления формальдегида из воздуха. В некоторых случаях, удаление формальдегида и CO стало одним из ограничивающих факторов, определяющих минимальную скорость вентиляции и требования к очистке воздуха, поэтому необходимо разработать высокоэффективный процесс удаления формальдегида и CO .

Одним из таких процессов является глубокое каталитическое окисление до CO_2 и H_2O . Преимуществом данного метода является низкая энергозатратность по сравнению с некаталитическим окислением. При этом не только снижаются требуемые температуры, но и уменьшается размер очистного оборудования. Наиболее совершенными катализаторами в этой области на данный момент являются нанесённые катализаторы на основе наночастиц благородных металлов (Pt , Pd , Rh , Au) [5, 6, 7]. Однако их высокая стоимость и тенденция к спеканию привели к поиску новых альтернативных систем на основе оксидов d- и f-элементов.

Было установлено, что MnO_2 со структурами $\delta\text{-MnO}_2$ (бернессит) и $\alpha\text{-MnO}_2$ (криптомелан) способен удалять HCHO и CO при комнатной температуре. Продуктами разложения HCHO были только CO_2 и вода, вредные побочные продукты, такие как HCOOH и CO , не были обнаружены [8].

Октаэдрические молекулярные сита на основе оксида марганца со структурой криптомелана ($\alpha\text{-MnO}_2$ или OMS-2) интересны в связи с высокой способностью к окислению/восстановлению поверхности за счёт наличия в структуре катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} , обеспечивающих образование кислородных вакансий, что увеличивает адсорбцию кислорода из газовой фазы [9]. Это даёт таким материалам существенное преимущество в окислительных реакциях перед многими другими каталитическими системами.

Для приготовления катализаторов данного типа используют метод окислительно-восстановительной реакции между водными растворами перманганата калия (KMnO_4) и соли марганца (II), или другого восстановителя, например, оксалата аммония. Далее проводят кипячение полученного осадка с обратным холодильником при атмосферном давлении, либо при повышенном давлении и температурах выше 100°C в автоклаве [10].

Перспективным направлением является модифицирование оксида марганца (IV) со структурой OMS-2 катионами различных металлов (Ag^+ , Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} и др.) путём замены ионов калия в каналах оксида или замещением ионов марганца в его кристаллической решётке [11], что приводит к улучшению их каталитических свойств в процессах глубокого окисления [12]. Проблемой введения модификаторов является то, что некоторые катионы могут не только не поддерживать структуру OMS-2, но и напротив, препятствовать её образованию, адсорбироваться на поверхности частиц MnO_x , блокируя активные центры. В связи с этим в настоящей работе был выбран способ приготовления с введением модификаторов на стадии формирования структуры криптомелана.

Введение ионов-модификаторов Fe^{3+} в катализаторы оказывало влияние на окислительно-восстановительные свойства поверхности, способствуя увеличению каталитической активности, [13, 14]. Железо усиливает образование атомарного кислорода, который имеет высокую реакционную способность [15].

Большой интерес представляет SnO_2 , который является полупроводником n-типа. Поверхность данного вещества дефицитна по кислороду, что делает его перспективным катализатором [16, 17, 18, 19]. Из-за схожих активных центров с центрами OMS-2, предполагается высокая каталитическая активность системы Sn–OMS-2 в реакциях окисления CO и формальдегида, что ранее не рассматривалось.

Цель работы заключается в определении влияния модифицирующих катионов Fe^{3+} , Sn^{4+} и условий синтеза катализаторов на основе MnO_x со структурой OMS-2 на фазовый состав, структуру, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакциях окисления CO и формальдегида.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтезировать катализаторы MnO_x со структурой OMS-2 с введением катионов металлов (Sn^{4+} , Fe^{3+}) при соотношении $\text{Mn}/\text{M} = 10/1$; $20/1$, а также образцы OMS-2 без модификатора.
2. Исследовать влияние природы и количества модифицирующих катионов, а также условий синтеза на фазовый состав и структурные характеристики синтезированных катализаторов со структурой OMS-2, распределение модификаторов в структуре и на поверхности наночастиц катализатора.
3. Исследовать влияние природы и количества модифицирующих катионов, а также условий синтеза на каталитические свойства полученных материалов в окислении CO и формальдегида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований определено влияние модифицирующих катионов Fe^{3+} , Sn^{4+} и условий синтеза катализаторов на основе MnO_x со структурой OMS-2 на фазовый состав, структуру, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакциях окисления СО и формальдегида.

Показано, что варьирование соотношения исходных реагентов влияет на фазовый и элементный состав полученных образцов. Большое содержание перманганата калия, а также введение модификатора обеспечивают образование основной фазы криптомелана. В немодифицированном образце с низким содержанием перманганата калия основной фазой является пиролюзит.

При модифицировании катализаторов происходит изменение процессов зародышеобразования и кристаллизации, уменьшается размер частиц, увеличивается стабильность структуры криптомелана. На основании анализа совокупности полученных результатов можно заключить, что катионы железа входят в полость канала криптомелана, а катионы олова распределены на внешней поверхности анизотропных частиц MnO_2 .

Каталитическая активность модифицированных катализаторов выше. Железные катализаторы проявили высокую активность в реакциях окисления.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Xuesong, Lu Jiqing, Qian Kun, Huang Weixin, Luo Mengfei. A comparative study formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnOx -CeO₂ catalysts // Journal of rare earths – 2009. – V. 27. No. 3. – PP. 418 – 424.
2. Rui-tang Guo, Qi-lin Chen, Hong-lei Ding, Qing-shan Wang, Wei-guo Pan, Ning- zhi Yang, Chen-zi Lu. Preparation and characterization of CeOx-MnOx core-shell structure catalyst for catalytic oxidation of NO // Catal. Comm – 2015. – V. 69. – PP. 165 – 169.
3. Cooley R. Burning Questions – Catalytic Oxidation Q and A // Environmental Protection – 2002.
4. Kwak K, Paek D, Park J-T. Occupational exposure to formaldehyde and risk of lung cancer: A systematic review and meta-analysis // Am J Ind Med – 2020. – PP. 1–16.
5. Zhang, C., He, H., & Tanaka, K. Perfect catalytic oxidation of formaldehyde over a Pt/TiO₂ catalyst at room temperature // Catalysis Communications – 2005. – V. 6(3). – PP. 211–214.
6. Zhang, C., Li, Y., Wang, Y., & He, H. Sodium-Promoted Pd/TiO₂ for Catalytic Oxidation of Formaldehyde at Ambient Temperature // Environmental Science & Technology – 2014. – V. 48(10). – PP. 5816–5822.
7. Zhang, C., & He, H. A comparative study of TiO₂ supported noble metal catalysts for the oxidation of formaldehyde at room temperature // Catalysis Today – 2007 – V. 126(3-4). – PP. 345–350.
8. J. Wang, D. Li, P. Li, P. Zhang, Q. Xu и J. Y. Layered manganese oxides for formaldehyde-oxidation at room temperature: the effect of interlayer cations // The Royal Society of Chemistry – 2015 – V. 5 – PP. 100434-100442
9. Jingtao Hou, Yuanzhi Li, Liangliang Liu et al. Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – V. 1 – PP. 6736–6741.
10. В. В. Дутов, Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO₂ катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола // дисс. кон. хим. наук. М.: ИОНХ РАН – 2016, – PP. 35-42.

11. Ming Sun, Lin Yu, Fei Ye et al. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 220. – PP. 320–327.
12. J. Hou, Y. Li, M. Mao, X. Zhao и Y. Yue. The effect of Ce ion substituted OMS-2 nanostructure in catalytic activity for benzene oxidation // *The Royal Society of Chemistry* – 2014 – V. 6 – PP. 15048-15058.
13. Parmaliana, A. Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde // *Applied Catalysis A: General* – 2002. – V. 226 (1-2) – PP. 163–174.
14. Xu, H., Fu, Q., Yao, Y., & Bao, X. Highly active Pt–Fe bicomponent catalysts for CO oxidation in the presence and absence of H₂ // *Energy Environ. Sci.* – 2012 – V. 5(4) – PP. 6313–6320.
15. K. Otsuka, I. Yamanaka, Y. Wang. Reductive activation of oxygen for partial oxidation of light alkanes // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998 – V. 119 – PP. 15–24.
16. Shek C, Lin G, Lai, J. K. Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO₂ // *Nanostructured Materials* – 1999 – V. 11(7) – PP. 831–835.
17. R. Sasikala, N. Gupta, S. Kulshreshtha. Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce–Sn mixed oxides // *Catal. Lett.* – 2001 – V.71 – PP. 69–73.
18. Wang X, Xie Y. C. Total oxidation of CH₄ on Sn–Cr composite oxide catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental* – 2001 – V. 35(2) – PP. 85–94
- 19 Park, J.-H., & Lee, J.-H. (2009). Gas sensing characteristics of polycrystalline SnO₂ nanowires prepared by polyol method // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 2009 – V. 136 (1) – PP. 151–157.
20. А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо и Ф. П. Спиридонов. Неорганическая химия: в 3 томах. Том 3: Химия переходных элементов. Книга 1 // под ред. Третьякова Ю. Д. М: Академия – 2007 – т. 3 – PP. 271-288.
21. Baur, W. H. Rutile-Type Compounds. V. Refinement of MnO₂ and MgF₂ // *Acta Crystallogr.* – 1976 – V. 32. – PP. 2200–2204.
22. Bystrom, A. M. The Crystal Structure of Ramsdellite, an Orthorhombic Modification of MnO₂ (1949) // *Acta Chem. Scand.* – 1949 – V.3 – PP. 163–173.

23. Zwicker, W. K., Meijer, W. O. J. G. & Jaffe, H. W. Nsutite – A widespread manganese oxide mineral // *Am. Mineral* – 1962 – V. 47. – PP. 246–266.
24. Post, J. E., Von Dreele, R. B. & Buseck, P. R. Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite // *Acta Crystallogr.* – 1982 – V. 38. – PP. 1056–1065.
25. Nambu, M. & Tanida, K. Mineral species from the Northeastern district of Japan // *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* – 1967 – V. 58. – PP. 39–54.
26. Post, J. E. & Bish, D. L. Rietveld refinement of the coronadite structure // *Am. Mineral.* – 1989 – V. 74. – PP. 913–917.
27. Turner, S. & Post, J. E. Refinement of the substructure and superstructure of romanechite // *Am. Mineral.* – 1988 – V. 73. – PP. 1155–1161.
28. Post, J. E. & Bish, D. L. Rietveld refinement of the todorokite structure // *Am. Mineral.* – 1988 – V. 73. – PP. 861–869.
29. Post, J. E. & Appleman, D. E. Crystal structure refinement of lithiophorite // *Am. Mineral.* – 1994 – V. 79. – PP. 370–374.
30. Post, J. E. & Appleman, D. E. Chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: new crystal-structure determinations // *Am. Mineral.* – 1988 – V. 73. – PP. 1401–1404.
31. Post, J. E. & Veblen, D. R. Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method // *Am. Mineral* – 1990 – V. 75. – PP. 477–489.
32. Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Rudnitskaya, E. J., Berezovskaya, V. V. & Sivtsov, A. V. About vernadite // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* – 1978 – V. 6. – PP. 5–19.
33. Dachs, H. Neutronen- und Röntgenuntersuchungen an Manganit, MnOOH // *Zeit. Kristall.* – 1963 – V. 118. – PP. 303–326.
34. Glasser, L. S. D. & Ingram, L. Refinement of the crystal structure of groutite, $\alpha\text{-MnOOH}$ // *Acta Crystallogr.* – 1968 – V. 24. – PP. 1233–1236.
35. Bricker, O. Some stability relations in the system $\text{Mn-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C and one atmosphere total pressure // *Am. Mineral.* – 1965 – V. 50. – PP. 1296–1354.
36. Satomi, K. Oxygen Positional Parameters of Tetragonal Mn_3O_4 // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1961 – V. 16. – PP. 258–265.

37. Geller, S. Structure of α - Mn_2O_3 , $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering // *Acta Crystallogr.* – 1971 – V. 27. – PP. 821–828.
38. Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y. & Sadanaga, R. On the estimation of atomic changes by the X-ray method for some oxides and silicates // *Acta Crystallogr.* – 1980 – V. 36. – PP. 904–915.
39. Daniil A. Kitchaev, Haowei Peng, Yun Liu et al. Energetics of MnO_2 polymorphs in density functional theory // *Physical Review B (USA)*. – 2016. – V. 93. – PP. 451321–451326.
40. Yanli Wang, Min Liu, Keyan Li et al. Crystallization behavior of 3D-structured OMS-2 under hydrothermal conditions // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – PP. 3636–3644.
41. Jeffrey E. Post. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance // *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*. – 1999. – V. 96. – PP. 3447–3454.
42. Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki. Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide // *Journal of materials science.* – 1997. – V. 16. – PP. 110–112.
43. David M. Robinson, Yong Bok Go, Michelle Mui et al. Photochemical Water Oxidation by Crystalline Polymorphs of Manganese Oxides: Structural Requirements for Catalysis // *Journal of the American Chemical Society.* – 2013. – V. 135 (9). – PP. 3494–3501.
44. Christian M. Julien, Alain Mauger. Nanostructured MnO_2 as electrode materials for energy storage // *Nanomaterials.* – 2017. – V. 7. – PP. 1–42.
45. Храмов А.С. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов. Часть II. (Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам): Учебно-методическое пособие // Казань: К(П)ФУ – 2013 – Р. 36
46. Steven L. Suib. Structure, porosity, and redox in porous manganese oxide octahedral layer and molecular sieve materials // *Journal of Materials Chemistry.* – 2008. – V. 18. – PP. 1623–1631.
47. S. Said, M. Riad, M. Helmy et al. Preparation of nano-structured cryptomelane materials for catalytic oxidation reactions // *Journal of Nanostructure in Chemistry.* – 2016. – V. 6. – PP. 171–182.
48. Hongyu Zhang, Ke Ye, Kai Zhu et al. Assembly of Aqueous Rechargeable Magnesium Ions Battery Capacitor: The Nanowire Mg-OMS-2/Graphene as Cathode and Activated Carbon as Anode // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering.* – 2017. – V. 5. – PP. 6727–6735.

49. Anais E. Espinal, Lichun Zhang, Chun-Hu Chen et al. Nanostructured arrays of semiconducting octahedral molecular sieves by pulsed-laser deposition // *Nature Materials*. – 2010. – V. 9. – PP. 54-59.
50. Charles T. Campbell, Charles H. F. Peden. Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces // *Science*. – 2005. – V. 309, I. 5735, PP. 713-714.
51. V.P. Santos, O.S.G.P. Soares, J.J.W. Bakker et al. Structural and chemical disorder of cryptomelane promoted by alkali doping: Influence on catalytic properties // *Journal of Catalysis*. – 2012. V. 293. – PP. 165–174.
52. Aparna Iyer, Chung-Hao Kuo, Saminda Dharmarathna et al. An ultrasonic atomization assisted synthesis of self-assembled manganese oxide octahedral molecular sieve nanostructures and their application in catalysis and water treatment // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – PP. 5009–5018.
53. Yinsu Wu, Rui Feng, Chaojie Song. Effect of reducing agent on the structure and activity of manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) in catalytic combustion o-xylene // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 281. PP. 500–506.
54. Navaladian Subramanian, Balasubramanian Viswanathan, Thirukkallam K. Varadarajan et al. A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical super capacitor application // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – PP. 33911–33922.
55. Amir Awaluddin, Mutia Agustina, Rizki Rilda Aulia et al. Precursor effects on the morphology and crystallinity of manganese oxides and their catalytic application for methylene blue degradation // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1823. – PP. 020108-1–020108-7.
56. Jikang Yuan, Wei-Na Li, Sinue Gomez et al. Shape-Controlled Synthesis of manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – PP. 14184–14185.
57. Tang Xingfu, Huang Xiumin, Shao Jianjun et al. Synthesis and Catalytic Performance of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanorods for Formaldehyde Oxidation at Low Temperature // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 27. – I. 2. – PP. 97–99.
58. Yuanguang Wang, Xu Meng, Gexin Chen et al. Direct synthesis of quinazolinones by heterogeneous Cu(OH)_x/OMS-2 catalyst under oxygen // *Catalysis Communications*. – 2018. – V. 104. – PP. 106–111.

59. Phuoc Hoang Ho, Seong Chan Lee, Jieun Kim et al. High performance of manganese oxide octahedral molecular sieve adsorbents for removing sulfur compounds from fuel gas // Korean journal of Chemical Engineering. – 2015. – V. 32. – I. 9. – PP. 1766–1773.
60. Sharmin Sultana, Zhiping Ye, Savita K.P. Veerapandian et al. Synthesis and catalytic performances of K-OMS-2, Fe/K-OMS-2 and Fe-K-OMS-2 in post plasma-catalysis for dilute TCE abatement // Catalysis Today. – 2018. – V. 307. – PP. 20–28.
61. Hong Sun, Shuo Chen, Peng Wang et al. Catalytic oxidation of toluene over manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) synthesized by different methods // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 178. – PP. 191–196
62. Nagaravi Kumar Varma Nadimpalli, Rajdip Bandyopadhyaya, Venkataramana Runkana. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – V. 456. – PP. 33–45.
63. T. Andelman, M. C. Tan, R. E. Riman. Thermochemical engineering of hydrothermal crystallisation processes // Materials Research Innovations. – 2010. – V. 14. – PP. 9–15.
64. Saminda Dharmarathna, Cecil K. Kingondy, Wyatt Pedrick et al. Direct Sonochemical Synthesis of Manganese Octahedral Molecular Sieve (OMS-2) Nanomaterials Using Cosolvent Systems, Their Characterization, and Catalytic Applications // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24. – PP. 705–712.
65. Wei-Na Li, Jikang Yuan, Sinue Gomez-Mower et al. Synthesis of Single Crystal Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS-2) Nanostructures with Tunable Tunnels and Shapes // The Journal of physical chemistry B. – 2006. V. 110. – PP. 3066–3070.
66. Altug S. Poyraz, Wenqiao Song, David Kriz et al. Crystalline Mesoporous $K_{2-x}Mn_8O_{16}$ and ϵ -MnO₂ by Mild Transformations of Amorphous Mesoporous Manganese Oxides and Their Enhanced Redox Properties // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. –V. 6. – PP. 10986–10991.
67. Jingtao Hou, Liangliang Liu, Yuanzhi Li et al. Tuning the K^+ Concentration in the Tunnel of OMS-2 Nanorods Leads to a Significant Enhancement of the Catalytic Activity for Benzene Oxidation // Environmental Science and Technology. – 2013. – V. 47. – PP. 13730–13736.
68. Cecil K. Kingondy, Naftali Opembe, Chunhu Chen et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) Multiple framework substitutions: a new route to OMS-2 particle size and morphology control // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 301. – PP. 312–323.

69. Yizhuo Li, Zeyun Fan, Jianwei Shi et al. Modified manganese oxide octahedral molecular sieves M-OMS-2 (M = Co, Ce, Cu) as catalysts in post plasma-catalysis for acetaldehyde degradation // *Catalysis Today*. – 2015. – V. 256. – PP. 178–185.
70. Ming Sun, Wanping Li, Bentian Zhang et al. Enhanced catalytic performance by oxygen vacancy and active interface originated from facile reduction of OMS-2 // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 331. – PP. 626–635.
71. Jinzhu Ma, Caixia Wang, Hong He. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 201. – PP. 503–510.
72. Yinsu Wu, Shusheng Yuan, Rui Feng et al. Comparative study for low-temperature catalytic oxidation of o-xylene over doped OMS-2 catalysts: Role of Ag and Cu // *Molecular Catalysis*. – 2017. – V. 442. – PP. 164–172.
73. Weimin Huang, Jianlin Shi. Water-promoted low-concentration NO removal at room temperature by Mg-doped manganese oxides OMS-2 // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – V. 507. – PP. 65–74.
74. Stanton Ching, Peter F. Driscoll, Katarzyna S. Kieltyka et al. Synthesis of a new hollandite-type manganese oxide with framework and interstitial Cr(III) // *Chemical Communication*. – 2001. – PP. 2468–2487.
75. Mihai Polverejan, Josanlet C. Villegas, Steven L. Suib. Higher valency ion substitution into the manganese oxide framework // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. V. 126. – PP. 7774–7775.
76. Hadi Nur, Fitri Hayati, Halimatun Hamdan et al. On the location of different titanium sites in Ti-OMS-2 and their catalytic role in oxidation of styrene // *Catalysis Communications*. – 2007. – V. 8. – PP. 2007–2011.
77. Homer C. Genuino, Mohammad S. Seraji, Yongtao Meng et al. Combined experimental and computational study of CO oxidation promoted by Nb in manganese oxide octahedral molecular sieves // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – V. 163. – PP. 361–369.
78. Teng Zhang, Yi-Qiang Deng, Wei-Fang Zhou et al. Selective oxidation of p-chlorotoluene to p-chlorobenzaldehyde with molecular oxygen over zirconium-doped manganese oxide materials // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 240. – PP. 509–515.

79. W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria et al. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen // *Catalysis Today*. – 2010. – V. 157. – PP. 160–165.
80. Zhen-Yu Cai, Ming-Qiao Zhu, Jun Chen et al. Solvent-free oxidation of cyclohexene over catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with molecular oxygen // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 12. – PP. 197–201.
81. M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan et al. Highly selective direct amination of primary alcohols over a Pd/K-OMS-2 catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 309. – PP. 439–452.
82. Nørskov, J. K., Bligaard, T., Hvolbæk, B., Abild-Pedersen, F., Chorkendorff, I., & Christensen, C. H. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis // *Chemical Society Reviews* – 2008. – V. 37 (10) – P. 2163.
83. Hu, P., Amghouz, Z., Huang, Z., Xu, F., Chen, Y., & Tang, X. Surface-Confined Atomic Silver Centers Catalyzing Formaldehyde Oxidation // *Environmental Science & Technology* – 2015. – V. 49 (4) – PP. 2384–2390.
84. Yan, Z., Xu, Z., Yu, J., & Jaroniec, M. Highly Active Mesoporous Ferrihydrite Supported Pt Catalyst for Formaldehyde Removal at Room Temperature // *Environmental Science & Technology* – 2015. – V. 49 (11) – PP. 6637–6644.
85. Никольский Б.П., Рабинович В.А. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы // *Химия* – 1965 – V. 2 – PP. 794–797.
86. Hashem, A. M., Abdel-Latif. Improvement of the electrochemical performance of nanosized α -MnO₂ used as cathode material for Li-batteries by Sn-doping // *Journal of Alloys and Compounds* – 2011. – V. 509 (40) – PP. 9669–9674.
87. Букатенко Л. Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестн. Моск. Ун-та*. – 2008. – V. 49. – PP. 363–384.
88. И. Д. Зайцев и Г. Г. Асеев, Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ, В. В. Александров, Ред., М.: Химия. – 1988. – P. 416.

89. DeGuzman, R. N., Shen, Y.-F. (1994). Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6 (6). – PP. 815–821
90. Yuming Dong, Kun Li, Pingping Jiang et al. Simple hydrothermal preparation of α -, β -, and γ - MnO_2 and phase sensitivity in catalytic ozonation // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – PP. 39167–39173.
91. Tao Gao, Marianne Glerup, Frank Krumeich et al. Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – PP. 13134–13140.
92. Zeid A. Allothman. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials*. – 2012. – V. 5. – PP. 2874-2902.
93. Харламова Т.С., Водянкина О.В. Методы исследования каталитических свойств гетерогенных катализаторов: учебно-методическое пособие // Томск: Издательский Дом ТГУ – 2017. – Р 62.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: Верхов Валерий valeriiverhov@mail.ru / ID: 5871010
Проверяющий: Верхов Валерий (valeriiverhov@mail.ru / ID: 5871010)
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 3
Начало загрузки: 27.06.2020 08:58:35
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла:
Бакалаврская_работа_Верхов.pdf
Название документа:
Бакалаврская_работа_Верхов
Размер текста: 1 кБ
Символов в тексте: 95177
Слов в тексте: 11269
Число предложений: 921

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

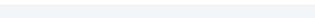
Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 27.06.2020 08:58:38
Длительность проверки: 00:00:04
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет



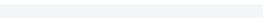
ЗАИМСТВОВАНИЯ

9,58% 

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0% 

ЦИТИРОВАНИЯ

0% 

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

90,42% 

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	3%	3,23%	https://esu.citis.ru/ikrbs/AJFX...	https://esu.citis.ru	20 Мар 2018	Модуль поиска Интернет	27	29
[02]	0,39%	2,59%	https://esu.citis.ru/dissertatio...	https://esu.citis.ru	21 Мар 2018	Модуль поиска Интернет	7	29
[03]	1,14%	1,39%	Enhanced Catalytic Performa...	https://doi.org	12 Мая 2018	Модуль поиска Интернет	10	12

Еще источников: 17

Еще заимствований: 5,06%