

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет
Кафедра неорганической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
Ю.Г. Слизов

« » 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ И
 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНИОНИТОВ ГЕЛЕВОЙ И ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЫ

по основной образовательной программе подготовки магистра
направление 04.04.01 – «Химия»

Лисица Константин Владиславович

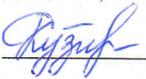
Зав. каф. неорганической химии

д-р тех. наук, профессор

 В.В. Козик

Руководитель ВКР

доцент, канд. хим. наук

 С.А. Кузнецова

Автор работы

студент группы № 08808

 К.В. Лисица

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 неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ООП

Ю.Г. Слизов

(подпись, инициалы, фамилия)

«___» _____ 202__ г.

ЗАДАНИЕ НА МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

магистранту Лисице Константину Владиславовичу группа 08808

(фамилия, имя, отчество)

Направление **04.04.01 «химия»**

Магистерская программа: «Фундаментальная и прикладная химия веществ и материалов»

Тема магистерской диссертации: «Свойства и получение сферических композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с использованием анионитов гелевой и пористой структуры».

Утверждена на заседании кафедры неорганической химии протокол № 15 от «02» марта 2020 г.
(название кафедры)

Научный руководитель магистерской диссертации: С.А. Кузнецова, к.х.н., доцент, доцент
(инициалы, фамилия, степень, звание, должность)

Научная проблема: получение каталитически активных материалов сферической формы

Цель и задачи: исследования установить закономерности формирования сферических каталитически активных композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных термической обработкой предварительно насыщенных анионитов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионами с нанесенным золев на основе ТБТ-ТЭОС.

Объекты исследования: аниониты ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-320, золь на основе бутанола с ТБТ и ТЭОС, молибдат аммония и хромат аммония, MoO_3 и Cr_2O_3 , $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Методы исследования: ИК спектроскопия, термический анализ, рентгенофазовый анализ с применением метода Ритвельда и использованием программы порошковой дифракции ReX, метод БЭТ, растровая электронная микроскопия, методом потенциометрического титрования, рН-метрия, весовой анализ.

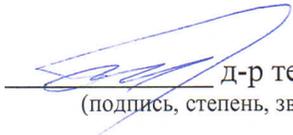
Методы проверки достоверности результатов: большой массив экспериментальных данных, использование современного оборудования, интерпретация полученных результатов с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Ожидаемые результаты исследования: установлены закономерности формирования сферических каталитически активных композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных термической обработкой предварительно насыщенных анионитов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионами с нанесенным золев на основе ТБТ; изучены каталитические свойства полученных оксидных систем; даны рекомендации по применению.

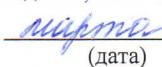
Организация, совместно с которой выполняется работа: нет

Этапы работы:

Наименование этапа	Сроки выполнения
Отбор, анализ литературы, патентный поиск	10.02.20 – 11.03.20
Эксперимент и обсуждение результатов	18.02.20 – 15.05.20
Написание и оформление работы	18.02.20 – 01.06.20
Допуск к защите на кафедре	02.06.20 – 07.06.20
Рецензирование	07.06.20 – 13.06.20
Защита	14.06.20 – 20.06.20

Заведующий кафедрой
неорганической химии,  д-р техн. наук, профессор В. В. Козик
(подпись, степень, звание, инициалы, фамилия)

Руководитель магистерской диссертации  к.х.н., доцент С.А. Кузнецова
(подпись, степень, звание, инициалы, фамилия)

С заданием ознакомлен, магистрант «15»  марта 2020 г. 
(дата) (подпись студента)

Аннотация

Данная работа посвящена установлению закономерностей формирования каталитически активных композитов состава $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, со сферической формой агломератов, полученных термической обработкой предварительно насыщенных анионитов ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и золев на основе тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом. Получение вышеуказанных композитов проведено с использованием слабоосновных анионитов гелевой (ТОКЕМ-400) и пористой (ТОКЕМ320У) структур. Методами Киссинжера, Горовица-Метцгера и Шатавы определены кинетические параметры термической деструкции исследуемых анионитов, и установлено влияние кинетики их разложения, а также разложения парамолибдат- и бихромат-ионов на формирование сферических агломератов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Получены композиты на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, и исследована их морфология поверхности методами растровой микроскопии и БЭТ. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов определены составы композитов, а также по методу Ритвельда уточнены параметры структур основных компонентов MoO_3 и Cr_2O_3 . Проведена предварительная оценка каталитической активности композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ со сферической формой агломератов на модельной реакции окисления н-декана. Магистерская диссертация написана объемом 81 страница, содержит 34 рисунка, 8 таблиц, 93 источника используемой литературы.

Оглавление

Список условных обозначений и сокращений	5
Введение	6
I. Литературный обзор	8
1.1. Промышленные и лабораторные методы получения оксидов молибдена (IV) и хрома (III).....	8
1.2. Методы получения сферических композитов на основе оксидов молибдена (IV), хрома (III) и других d-элементов.....	10
1.2.1. Связующие вещества для упрочнения сферических форм оксидных композитов .	18
1.2.2. Классификация, состав, строение и свойства ионитов	20
1.2.3. Строение и свойства парамолибдата и дихромата аммония	25
1.3. Применение и функциональные свойства композитов на основе оксидов молибдена (VI) и хрома (III).....	27
1.4. Термический анализ. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Кинетика топохимических реакций	31
II. Методическая часть	39
2.1. Методика получения сферических композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.	39
2.2. Исследование свойств анионитов, анионитов с парамолибдат (дихромат) ионом и анионитов с парамолибдат (дихромат) ионов с золей ТБТ–ТЭОС	40
2.2.1. Потенциометрическое титрование анионитов	40
2.2.2. Определение полной обменной емкости и сорбционной емкости анионитов.....	40
2.2.3 Термический анализ.....	42
2.3. Методы исследования состава и свойств оксидных композиций $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	42
2.3.1. Рентгенофазовый анализ	42
2.3.2. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда	43
2.3.3. Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ	44
2.3.4. Измерение удельной поверхности методом БЭД	45
2.3.5. Исследование каталитической активности.....	46

III. Экспериментальная часть	48
3.1. Физико-химическое исследование свойств анионитов Токем-400 и Токем-320У	48
3.2. Получение, состав и структура композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$	57
3.3. Кинетика термического разложения анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-320У	66
3.4. Исследование каталитической активности композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ сферической формы на модельной реакции окисления н-декана	71
Выводы	74
Список используемой литературы	75

Список условных обозначений и сокращений

ТБТ – тетрабутоксититан

ТЭОС – тетраэтоксисилан

РФА – рентгенофазовый анализ

ПАВ – поверхностно активное вещество

ПОР – пленкообразующий раствор

ПОЕ – полная обменная ёмкость

СЕ – сорбционная емкость

РЭМ – растровая электронная микроскопия

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности

Введение

Одной из важнейших проблем современного мира является загрязнение окружающей среды отходами различных производств. Эти загрязнения приводят к почти необратимым последствиям для почвы, природных и технических вод, воздуха, что сказывается на экологии нашей планеты. На сегодняшний день учеными разрабатываются различные способы уменьшения загрязняющих веществ: строятся очистительные сооружения, создаются новые методы получения целевого вещества, дополняются существующие производства экологически безопасными технологиями и т.д. Также решением данной проблемы является разработка каталитически активных материалов, которые бы дезактивировали негативное влияние загрязняющих веществ на окружающую среду. В качестве таких каталитически активных материалов используют различные оксидные композиции металлов, которые получают самыми разными способами: осаждением (соосаждением), пропиткой, адсорбционным нанесением, ионным обменом, смешением, сплавлением с последующей сушкой, прокаливанием, восстановлением или окислением [1]. Однако такие материалы все еще имеют ряд недостатков, за счет которых снижается их каталитическая активность. К таким недостаткам относятся низкая пористость, малая площадь поверхности, малая селективность, недоступность к каталитическим центрам и различная их энергия. Чтобы исключить все эти недостатки можно ограничиться контролем определенной формы и морфологии композита. Поэтому разрабатываются новые способы приготовления катализаторов с заданной формой и размером частиц, минуя стадию нанесения каталитически активного вещества на носитель. Среди всех геометрических форм выбрана форма катализатора в виде сферы, так как считается, что сферическая форма имеет на своей поверхности более равномерное распределение активных центров при развитой поверхности. Выбор методики синтеза и подбор реагентов являются одними из основных проблем получения сферического композита, потому что это напрямую влияет на прочность сферы и функциональные свойства.

Поэтому в настоящей работе предлагается метод получения сферических частиц, представляющих собой композиты на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, обладающие большей каталитической активностью по сравнению с каталитически активными веществами, полученные классическим методом. Выбор композиционной системы основан на том, что оксиды молибдена (VI), хрома (III) и титана (IV) широко применяются в качестве катализаторов, способны разлагать токсичные вещества (аммиак, метанол), газовых датчиков (H_2 , углеводороды, CO , NH_3 , NO_2), суперконденсаторов, входят в состав литий-ионных батарей, электрохромных и фотохромных материалов [2-5].

Оксид кремния (IV) используется как связующее вещество для формирования сферы и увеличения механической прочности композита.

Цель данной работы: установление закономерностей формирования сферических каталитически активных композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных термической обработкой предварительно насыщенных анионитов ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с нанесенным золев на основе ТБТ-ТЭОС.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

- выбрать и обосновать выбор анионитов для применения их в качестве носителей ионов $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, из которых в дальнейшем можно получить сферические композиты $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$;
- с применением комплекса методик и методов определить свойства анионита гелевой структуры ТОКЕМ-400 и анионита пористой структуры ТОКЕМ-320У;
- методами термического анализа, масс-спектрометрии изучить кинетику разложения анионитов гелевой структуры ТОКЕМ-400 и пористой структуры ТОКЕМ-320У, этих же анионитов, предварительно насыщенных ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с нанесенным золев на основе ТБТ-ТЭОС и без золя;
- получить оксиды MoO_3 и Cr_2O_3 , а также сферические композиты $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с помощью предложенных анионитов ТОКЕМ-400, ТОКЕМ-320У и золя на основе ТБТ-ТЭОС;
- методами РФА с уточнением структуры, МРСА, БЭД изучить состав, структуру и морфологию поверхности композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$;
- оценить каталитическую активность полученных композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ на модельной реакции окисления n-декана.

I. Литературный обзор

1.1. Промышленные и лабораторные методы получения оксидов молибдена (IV) и хрома (III)

1.2. Методы получения сферических композитов на основе оксидов молибдена (IV), хрома (III) и других d-элементов

1.2.1. Связующие вещества для упрочнения сферических форм оксидных композитов

1.2.2. Классификация, состав, строение и свойства ионитов

1.2.3. Строение и свойства парамолибдата и дихромата аммония

1.3. Применение и функциональные свойства композитов на основе оксидов молибдена (VI) и хрома (III)

**1.4. Термический анализ. Неизотермическая кинетика в термическом анализе.
Кинетика топохимических реакций**

II. Методическая часть

2.1. Методика получения сферических композитов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

2.2. Исследование свойств анионитов, анионитов с парамолибдат (дихромат) ионом и анионитов с парамолибдат (дихромат) ионов с золей ТБТ–ТЭОС

2.2.1. Потенциометрическое титрование анионитов

2.2.2. Определение полной обменной емкости и сорбционной емкости анионитов

2.2.3 Термический анализ

2.3. Методы исследования состава и свойств оксидных композиций $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

2.3.1. Рентгенофазовый анализ

2.3.2. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда

2.3.3. Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

2.3.4. Измерение удельной поверхности методом БЭТ

2.3.5. Исследование каталитической активности

III. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химическое исследование свойств анионитов Токем-400 и Токем-320У

3.2. Получение, состав и структура композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

3.3. Кинетика термического разложения анионитов ТОКЕМ-400 и ТОКЕМ-320У

3.4. Исследование каталитической активности композитов на основе $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ сферической формы на модельной реакции окисления н-декана

Выводы

1. Впервые изучены кинетические параметры термической деструкции анионитов гелевой (ТОКЕМ-400) и пористой (ТОКЕМ-320У) структуры и установлено влияние кинетики разложения анионитов на формирование сферических агломератов $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$.
2. Показано, что процесс разложения, сопровождающийся лимитирующей стадией случайного зародышеобразования в Токем-400, не дает возможности получения плотного сферического агломерата, как для композита $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, так и для $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. Процесс разложения, сопровождающийся лимитирующей стадией на границе раздела фаз цилиндрической и сферической симметрий предпочтителен для формирования сферического агломерата в случае отсутствия окислительно-восстановительных реакций предшественника оксида металла.
3. Расхождение между значениями порядков реакций в модельных уравнениях и порядков реакций, полученных методами Киссинжера и Горовица-Метцгера, доказывает низкую чувствительность методов в многостадийных процессах разложения исследуемых анионитов, поскольку данные методы не всегда позволяют рассчитать порядок реакции лимитирующей стадии.
4. Композит $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ представляет собой смесь орторомбического $\alpha\text{-MoO}_3$, анатаза TiO_2 и аморфного SiO_2 , композит $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ – смесь тригонального Cr_2O_3 , анатаза TiO_2 и аморфного SiO_2 . Методом Ритвельда показано, что TiO_2 и SiO_2 не оказывают влияние на структурные параметры MoO_3 и Cr_2O_3 .
5. Исследуемые сферические композиты $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ обладают каталитической активностью в реакции окисления n-декана.

Список используемой литературы

1. Пахомов Н. А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н. А. Пахомов, Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 711–727.
2. Егорова С. Р. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов / С. Р. Егорова, Г. Э. Бекмухамедов, А. А. Ламберов // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 51–60.
3. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality / Isabela Alves de Castro [at al.] // Adv. Mater. – 2017. – V. 29. – P. 1701619.
4. Fast methylene blue removal by MoO₃ nanoparticles / Santos-Beltra'n M. [at al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2017. – V. 28. – P. 2935–2948.
5. Improved performance for polymer solar cells using CTAB–modified MoO₃ as an anode buffer layer / Yanping Lia [at al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – V. 171. – P. 72–84.
6. Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals / P. Patnaik. – McGraw–Hill, 2003. – 1086 p.
7. Гринвуд Н. Н. Химия элементов: перевод с англ. / Н. Н. Гринвуд, А. Эршно. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – Т. 2. – 666 с.
8. Химия и технология редких и рассеянных элементов Ч. III / П. С. Киндяков [и др.] ; под ред. К. А. Большакова. – М. : Высшая школа, 1976. – 320 с.
9. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Metallurgia, 1991. – 432 с.
10. Низкотемпературный синтез нанокристаллов h–MoO₃ и Mo₄O₁₁ / И. Б. Троицкая [и др.]. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – Т. 4, № 3. – С. 73–80.
11. Heynes, J. V. B. Yellow Molybdenum(VI) Oxide Dihydrate / J. V. B. Heynes, J. J. Cruywagen // Inorganic Syntheses. – 1986. – С. 191.
12. Электролитическое осаждение оксида молибдена из водных растворов при обычной температуре / В. М. Нагирный [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 75–77.
13. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия / Ю. Д. Третьяков. – М. : Академия, 2007. – Т. 3. – 352 с.
14. Реми Г. Курс неорганической химии : пер. с нем. / Г. Реми ; под ред. А. В. Новоселовой. – М. : Мир, 1966. – Т. 2. – 836 с.

15. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Ленинград : Государственное научно–техническое издательство химической литературы, 1960. – 756 с.
16. Hierarchically meso-/ macroporous titanium tetraphosphonate materials: Synthesis, photocatalytic activity and heavy metal ion adsorption / T. Y. Ma [at al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – № 123. – P. 234–242.
17. Спирин А. С. Молекулярная биология: структура рибосомы и биосинтез белка / А. С. Спирин. – М. : Высшая школа, 1986. – 303 с.
18. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов и иерархических цеолитов / Е. В. Пархомчук [и др.] // Катализ в промышленности. – 2012. – № 4. – С. 23–32.
19. Темплатный синтез и исследование структурных характеристик материалов на основе оксидов вольфрама с развитой макропористой структурой / Е. К. Папынов [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 83–93.
20. Истомина М. С. Исследование пористых золь-гель нанокompозитов на основе диоксидов кремния и олова, модифицированных фуллеренолом: выпускная квалификационная работа бакалавра / М. С. Истомина. – СПб., 2016. – 72 с.
21. Pat. 3438749 (USA). Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres / F. D. Lonadier. – 15. 04. 69. – 3 p.
22. Вербовенко И. М. Синтез наноструктурированного гранулята оксида алюминия / И.М. Вербовенко, В.Н. Рычков, В.В. Карташов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 30–34.
23. Пимнева Л.А. Получение сложного оксида термоллизом сульфокатионита КУ-2Х8 // Материалы конференций: современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 2. – С. 52–53.
24. Preparation of hollow layered MoO₃ microspheres through a resin template approach / Wen–Zhuo Li [at al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – № 178. – P. 390–394.
25. Production of TiO₂/Cr₂O₃ composite material in the spherical form / Rogacheva A. O. [at al.] // Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences – 2019. – № 4. – P. 124–133.
26. Низамов Т. Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук / Т. Р. Низамов. – М., 2014. – 153 с.
27. Практические работы по коллоидной химии : учеб. пособие / Л.П. Шиляева [и др.]. – Томск: Издательский дом томского государственного университета, 2015. – 244 с.

28. Мицеллярный синтез как перспективный метод получения наночастиц с заданной морфологией / Р. Г. Романова [и др.] // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – № 13. – С. 51–56.
29. One-pot synthesis of ultrasmall MoO₃ nanoparticles supported on SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ nanospheres: an efficient epoxidation catalyst / Prakash Chandra [at al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 19060–19066.
30. Hierarchical bicomponent TiO₂ hollow spheres as a new high-capacity anode material for lithium-ion batteries / Ruiping Liu [at al.] // Journal of materials science. – 2018. – V. 53. – P. 8499–8509.
31. A novel facile synthesis of hollow multi-component Li_{1.4}Mn_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_{2+δ} spheres via controlling the porosity of precursor / Bing Wu [at al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 744. – P. 809–820.
32. Пат. 2356840 Российская федерация, C01G39/02, B82B1. Твердый раствор на основе оксида молибдена, способ его получения и применение в качестве магнитного материала / Волков В. Л., Захарова Г. С. ; патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. – опубл. 27. 05. 09. – 6 с.
33. Бугров А. Н. Формирования наночастиц Cr₂O₃ в гидротермальных условиях / А. Н. Бугров, О. В. Альмянцева // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2011. – № 2 (4). – С. 126–132.
34. Application of Ti-doped MoO₂ microspheres prepared by spray pyrolysis to partial oxidation of n-dodecane / QusayBkour [at al.] // Applied Catalysis A: General. – 2018. – V. 553. – P. 74–81.
35. Papp J. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ photocatalysts / J. Papp, S. Soled, K. Dwight // Chemistry of material. – 1994. – V. 6. – P. 496–503.
36. Турова Н. Я. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I) / Н.Я. Турова, А.В. Новоселова // Успехи химии. – 1965. – № 34. – 385 с.
37. Химическая энциклопедия : в 5 Т. / Н.С. Зефирова [и др.]. – М. : Большая российская энцикл., 1995. – Т. 4. – 639 с.
38. Ахмедова А. С. Получение мезопористого диоксида титана золь–гель методом / А. С. Ахмедова, Д. О. Щуркин // Будущее науки–2017. – 2017. – с. 23–26.

39. Шамсутдинова А. Н. Получение и свойства тонких пленок на основе оксида титана, кремния и никеля / А. Н. Шамсутдинова, В. В. Козик // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 5. – С. 699–704.
40. Артеменко А. И. Органическая химия : учеб. для студентов строит. спец. вузов / А. И. Артеменко. – М. : Высш. шк., 1987. – 430 с.
41. Страхов И. С. Окислительная полимеризация фенилендиаминов : дис. кандидата химических наук / И. С. Страхов. – М., 2016. – 149 с.
42. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : Справ. Изд. : в 2 книгах; кн. 1 / А. Н. Бартанов [и др.]. – М. : Химия, 1990. – Т. 1. – 496 с.
43. Кунин Р. Ионообменные смолы : пер. с англ. / Р. Кунин, Р. Майерс ; под ред. Г. С. Петрова. – М. : 1952. – 215 с.
44. Пискова М. Н. Разработка мероприятий по улучшению качества промышленных вод на ПАО «Тольяттиазот» : бакалаврская работа / М. Н. Пискова. – Тольятти, 2017. – 63 с.
45. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология: учеб.пособие для вузов. – 2е издание, перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1979. – 340 с.
46. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена : Перевод с немецкого канд. хим. наук Ф.А. Белинской, канд. хим. наук Е.А. Матеровой и О.К. Стефановой ; под редакцией канд. техн. наук С. М. Черноброва. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 244 с.
47. Зубкова Л. Б. Синтетические ионообменные материалы / Л. Б. Зубкова, А. С. Тевлина, А. Б. Даванков. – М. : Химия, 1978. – 184 с.
48. Издательский центр АКВАТЕРМ : ионообменные смолы и их свойства [Электронный ресурс]. – М., 2012. – Режим доступа: aqua-therm.ru/articles/articles_217.html – 09.04.2012.
49. Тролова А. С. Получение, свойства и применение полиакрилатов / А. С. Тролова, Е. С. Пикалов. – ВлГУ, 2017. – 31 с.
50. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М. : Химия, 2000. – 480 с.
51. Справочник химика : в 7 Т. / гл. ред. Б. П. Никольский. – Л. : Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
52. Zhoulan Y. Study on the kinetics of the thermal decompositions of ammonium molybdates / Y. Zhoulan, L. Xinhai, C. Qiyuan // Thermochemica Acta. – 2000. – № 352–353. – P. 107–110.

53. Mahieu B. Thermal decomposition of ammonium dichromate / B. Mahieu, D.J. Apers, P.C. Capron // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33. – № 9. – P. 2857–2866
54. Петров И.Я. Исследование состава и структуры продуктов температурно-программированного разложения бихромата аммония на воздухе / И. Я. Петров, Б. Г. Трясунов, Е.С. Котлярова // *Вестник КузГТУ.* – 2003. – С. 64–72
55. Semiconductor MoO₃-TiO₂ thin film gas sensors / K. Galatsisa [at al.] // *Sensors and Actuators B.* – 2001. – V. 77. – P. 472–477.
56. Синтез и структура газочувствительных композитных материалов TiO₂-MoO₃ / Н. Е. Боборико [и др.] // *Свиридовские чтения.* – 2012. – Вып. 8. – С. 109–115.
57. Особенности процессов накопления заряда в наногетероструктурах на основе оксидов титана и молибдена / А. А. Миннеханов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2018. – Т. 107, вып. 4. – С. 270–275.
58. Фотоаккумулирующие пленочные системы на основе наногетероструктур TiO₂/MoO₃ и TiO₂/MoO₃:V₂O₅ / Т. В. Свиридова [и др.] // *Химическая физика.* – 2017. – Т. 36, № 4. – С 1–6.
59. Takahashi Y. Energy storage TiO₂-MoO₃ photocatalysts / Yukina Takahashi, Pailin Ngaotrakanwivat, Tetsu Tatsuma // *Electrochimica Acta.* – 2004. – V. 49. – P. 2025–2029.
60. Fabrication and Shell Optimization of Synergistic TiO₂-MoO₃ Core-Shell Nanowire Array Anode for High Energy and Power Density Lithium-Ion Batteries / Chong Wang [at al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – P. 1–10.
61. Facile synthesis of a a-MoO₃ nanoplate/TiO₂ nanotube composite for high electrochemical performance / Shupeii Sun [at al.] // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 22983–22989.
62. One-Step Hydrothermal Synthesis of TiO₂-MoO₃ Core-Shell Nanomaterial: Microstructure, Growth Mechanism, and Improved Photochromic Property / Li Ning [at al.] // *J. Phys. Chem.* – 2016. – P. 1–30.
63. Highly Solar Radiation Reflective Cr₂O₃-3TiO₂ Orange Nanopigment Prepared by a Polymer-Pyrolysis Method / Yuan-Qing Li [at al.] // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – P. 318–321.
64. Growth and characterization of ultrathin TiO₂-Cr₂O₃ nanocomposite films / S. Dutta [at al.] // *Journal of alloys and compounds.* – 2017. – V. 696. – P. 376–381.
65. Cr₂O₃@TiO₂ yolk/shell octahedrons derived from a metal-organic framework for high-performance lithium-ion batteries / Buxue Wang [at al.] // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2015. – V. 203. – P. 86–90.

66. Effect of alkaline promoters on catalytic activity of V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 catalysts in oxidative dehydrogenation of propane and in isopropanol decomposition / R. Grabowski [at al.] // *Applied Catalysts A: General.* – 1955. – V. 125. – P. 129–144.
67. Komandur V. R. Dispersion and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on titania / V. R. Komandur, KondakindiRajender Reddy, Chinthala Praveen Kumar // *Catalysis Communication.* – 2001. – V. 2. – P. 277–284.
68. Methanol oxidation on MoO_3/TiO_2 catalysts / K. Brückman [at al.] // *Applied Catalysts A: General.* – 1993. – V. 96. – P. 279–288.
69. Physicochemical properties of MoO_3-TiO_2 prepared by an equilibrium adsorption method / Du Soung Kim [at al.] // *Journal of catalysis.* – 1989. – V. 120. – P. 325–336.
70. Catalytic oxidation of 1-butene and butadiene: Study of MoO_3-TiO_2 catalysts / Dominique Vanhove [at al.] // *Journal of catalysis.* – 1979. – V. 57. – P. 253–263.
71. Characterization and reactivity of TiO_2 -supported MoO_3 De- NO_x SCR catalysts / L. Liettia [at al.] // *Journal of catalysis.* – 1999. – V. 187. – P. 419–435.
72. MoO_3-TiO_2 synergy in oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid / Liu Kaituo [at al.] // *Green Chemistry.* – 2017. – V. 19. – P. 3014–3022.
73. The nature of surface acidity and reactivity of MoO_3/SiO_2 and MoO_3/TiO_2-SiO_2 for transesterification of dimethyl oxalate with phenol: A comparative investigation / YueLiu [at al.] // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2007. – V. 77. – P. 125–134.
74. One-pot synthesis of molybdenum oxide nanoparticles encapsulated in hollow silica spheres: an efficient and reusable catalyst for epoxidation of olefins / Yasutaka Kuwahara [at al.] // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2018. – V. 8. – P. 4645.
75. Role of active chromium species on different support for dehydrogenation of propane / Wan Nor Roslam Wan Isahak [at al.] // *Malaysian journal of analytical sciences.* – 2017. – V. 21. – P. 119–126.
76. Oxidative dehydrogenation of ethane by carbon dioxide over sulfate-modified Cr_2O_3/SiO_2 catalysts / S. Wang [at al.] // *Catalysis Letters.* – 1999. – V. 63 (1/2). – P. 59–64.
77. Термический анализ. Ч. 1 : Методы термического анализа / В. И. Ивлев [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.
78. Уэндландт У. У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. – М. : Мир, 1978. – 526 с.
79. Фиалко М. Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе / М. Б. Фиалко. – Томск : Изд-во Томского ун-та, 1981. – 110 с.

80. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М. : Химия, 1978. – 360 с.
81. Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ / В. В. Болдырев. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1963. – 246 с.
82. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
83. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. А. Полянская. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
84. Бусеев А. И. Аналитическая химия молибдена / А. И. Бусеев. – М. : Академия наук СССР, 1962. – С. 160–161.
85. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, Трунов В.К. – М. : Изд-во Моск. ун-та., 1976. – 232 с.
86. Кржижановская М. Г. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии : учеб. пособие / М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова. – СПб. : Изд-во СПбГУ, 2016. – 67 с.
87. Ушанский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Ушанский, Ю. А. Скаков. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
88. Джосеф И. Практическая растровая электронная микроскопия : пер. с англ. / И. Джосеф ; под ред. Дж. Поундстайка, Х. Яковица. – М. : Мир. 1978. – 656 с.
89. Самсонов Г. В. Ионный обмен и набухание ионитов / Г. В. Самсонов, В. А. Пасечник // Успехи Химии. – 1969. – Вып. 7. – С. 1257–1292.
90. Казенас Е.К. Давление и состав пара над окислами химических элементов / Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков. – М. : Наука, 1976. – 342 с.
91. Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.crystallography.net (дата обращения: 25.04.2020).
92. Бобылев В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие / В. Н. Бобылев. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. – 24 с.
93. Влияние размера наночастиц Pt на удельную каталитическую активность в реакции глубокого окисления n-алканов: зависимость от длины углеводородной цепи парафина / А. М. Гололобов [и др.] // Кинетика и Катализ. – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 864–870.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: fiunderhell@gmail.com / ID: 5368884

Проверяющий: fiunderhell@gmail.com / ID: 5368884

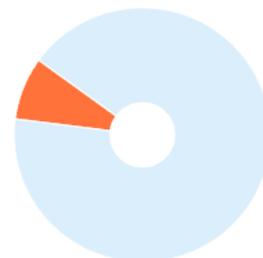
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 10
 Начало загрузки: 02.07.2020 17:14:52
 Длительность загрузки: 00:00:05
 Имя исходного файла: Магистерская диссертация Лисица К. В..pdf
 Название документа: Магистерская диссертация Лисица К. В.
 Размер текста: 1 кБ
 Символов в тексте: 137351
 Слов в тексте: 17421
 Число предложений: 1222

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
 Начало проверки: 02.07.2020 17:14:58
 Длительность проверки: 00:00:04
 Комментарии: не указано
 Модули поиска: Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

7,56%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

92,44%

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]	0,05%	1,34%	http://crystal.geology.spbu.ru...	http://crystal.geology.spbu.ru	23 Дек 2019	Модуль поиска Интернет	2	21
[02]	0,8%	1,32%	http://earchive.tpu.ru/bitstrea...	http://earchive.tpu.ru	25 Янв 2019	Модуль поиска Интернет	10	21
[03]	0,57%	1,13%	8. Темплатный синтез порис...	https://docplayer.ru	09 Дек 2019	Модуль поиска Интернет	4	13

Еще источников: 17

Еще заимствований: 6,13%