

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Руководитель ООП  
канд. хим. наук, доцент  
В.В. Шелковников  
подпись  
« 15 » \_\_\_\_\_ 2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА  
ОСНОВЕ КРИПТОМЕЛАНА СО СТРУКТУРОЙ OMS-2, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ИОНАМИ  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$

по направлению подготовки 04.03.01 Химия  
направленность (профиль) «Химия»

Крошечкин Аркадий Дмитриевич

Зав. каф. физической и коллоидной  
химии, д-р. хим. наук, профессор  
О.В. Водянкина  
подпись

« 9 » \_\_\_\_\_ июня 2022 г.

Руководитель ВКР  
канд. хим. наук, доцент каф.  
физической и коллоидной  
химии.

Е.В. Кульчаковская  
подпись

« 9 » \_\_\_\_\_ июня 2022 г.

Автор работы  
студент группы № 081804

А.Д. Крошечкин  
подпись

« 9 » \_\_\_\_\_ июня 2022 г.

В соответствии с п 3.2 «Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ» выпускная квалификационная работа бакалавра Крошечкина Аркадия Дмитриевича на тему «Катализаторы процесса низкотемпературного окисления CO на основе криptomелана со структурой OMS-2, модифицированного ионами  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$ » размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

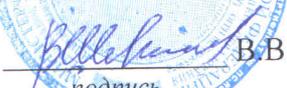
Руководитель ООП



В.В. Шелковников

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ  
Руководитель ООП  
канд. хим. наук, доцент

  
В.В. Шелковников  
подпись  
« 19 » 09 20 22 г.

### ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра обучающегося  
Крошечкину Аркадию Дмитриевичу

*Фамилия Имя Отчество обучающегося*

по направлению подготовки 04.03.01 Химия, направленность (профиль) «Химия»

1 Тема выпускной квалификационной работы:

Катализаторы процесса низкотемпературного окисления СО на основе криptomелана со структурой OMS-2, модифицированного ионами  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы:

а) в деканат – 17.06.2022

б) в ГЭК – 20.06.2022

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – катализаторы OMS-2, модифицированного ионами  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$

Предмет исследования – Физико-химические характеристики катализаторов  $Ce$ -OMS-2 и  $Cu$ -OMS-2 и их каталитическая активность в процессе низкотемпературного окисления СО.

Цель исследования – установить влияние природы модификаторов  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$  на структуру OMS-2, найти оптимальные условия гидротермального синтеза, а также исследовать каталитическую активность приготовленных катализаторов в процессе низкотемпературного окисления СО

Задачи:

1) Синтезировать 2 серии катализаторов со структурой OMS-2, содержащих катионы церия (#Ce) и меди (#Cu) с соотношением  $Mn/M = 20/1$ .

2) Исследовать влияние природы введенных катионов и давления гидротермального синтеза на элементный (РФА) и фазовый составы (РФА), структурные (КР спектроскопия) и текстурные характеристики ( $N_2$ -адсорбция) приготовленных катализаторов.

3) Изучить влияние природы введенных катионов и выбранных условий синтеза на реакционную способность катализаторов в процессе низкотемпературного окисления СО.

Методы исследования:

Рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный дисперсионный метод, низкотемпературная сорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния, каталитическое окисление СО.

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа:

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

#### 4 Краткое содержание работы

Будет проведен обзор современной литературы, синтез катализаторов; исследованы физико-химические характеристики: установлен элементный и фазовый состав катализаторов, текстурные характеристики; исследована каталитическая активность катализаторов в реакции окисления CO. В результате исследования будут получены данные о влиянии модификаторов на образующуюся в ходе гидротермального синтеза структуру OMS-2, выявлена возможность синтезировать катализаторы со структурой OMS-2, модифицированные  $Ce^{n+}$  и  $Cu^{2+}$  рассмотренными методами, показано влияние модификатора и/или структуры OMS-2 на каталитическую активность в процессе низкотемпературного окисления CO.

Руководитель выпускной квалификационной работы

Доцент кафедры ФКХ,

*должность, место работы*

  
*подпись*

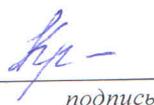
Е.В. Кульчаковская

*И.О. Фамилия*

Задание принял к исполнению

« 19 » апреля 2022

*студент*

  
*подпись*

А.Д. Крошечкин

*И.О. Фамилия*

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа включает 52 страницы, 13 рисунков, 6 таблиц, 82 источника.

ЗЕЛЁНАЯ ХИМИЯ; ДИОКСИД МАРГАНЦА; OMS-2; ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ; МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ; ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ; РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ; СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙАНИЯ; НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИЯ АЗОТА; НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО.

Объект исследования: катализаторы на основе диоксида марганца со структурой криптомелана (OMS-2), синтезированные гидротермальным методом, модифицированные ионами  $\text{Ce}^{n+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Цель работы: установление влияния природы модификаторов Ce и Cu на структуру OMS-2, нахождение оптимальных с точки зрения давления условий гидротермального синтеза для сохранения структуры OMS-2, а также определение зависимости каталитических свойств полученных катализаторов от природы модификаторов и условий их приготовления.

Гидротермальным методом синтезированы церий- и медьсодержащие катализаторы со структурой OMS-2. Исследованы физико-химические характеристики их: установлен элементный и фазовый состав образцов, текстурные характеристики; исследована каталитическая активность катализаторов в реакции окисления СО. В результате исследования были получены данные о влиянии модификаторов на образующуюся в ходе гидротермального синтеза структуру OMS-2, выявлена возможность синтезировать катализаторы со структурой OMS-2, модифицированные  $\text{Ce}^{n+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  рассмотренными методами, установлено влияние модификатора и/или структуры OMS-2 на каталитическую активность в процессе низкотемпературного окисления СО.

Выявлена корреляция между давлением в ГТС и количеством вводимого модификатора: с ростом давления содержание металлов в образцах растёт. Высокое давление приводит к повышенной дефектности кристаллической решетки OMS-2 в серии медных образцов и практически полной перестройке OMS-2-структуры в серии цериевых образцов. Кроме того, катализаторы, полученные в более жестких условиях ГТС, обладают высокой дисперсностью фаз и большей удельной поверхностью частиц. Было определено, что в серии #Cu катализатор, синтезированный при высоком давлении, проявляет самую высокую каталитическую активность среди образцов обеих серий. У обеих образцов #Ce каталитические свойства выражены заметно слабее вследствие несформированности заданной фазы OMS-2.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. Литературный обзор .....	6
1.1 Диоксид марганца со структурой OMS-2.....	6
1.2 Модифицированный церием OMS-2 .....	8
1.3 Модифицированный медью OMS-2.....	11
1.4 Заключение к Главе 1 .....	16
Глава 2. Экспериментальная часть .....	18
2.1 Приготовление образцов Ce-OMS-2.....	18
2.2 Приготовление образцов Cu-OMS-2.....	18
2.3 Приготовление немодифицированного OMS-2.....	19
2.4 Приготовление нанесенного катализатора CuO/OMS-2.....	19
2.4 Методы исследования катализаторов.....	20
2.4.1 Рентгенофазовый анализ.....	20
2.4.2 Элементный анализ .....	20
2.4.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	20
2.4.4 Адсорбционный анализ.....	20
2.4.5 Каталитические эксперименты .....	20
Глава 3. Результаты допирования криptomелана церием и медью и их обсуждение.....	22
3.1 Состав образцов M-OMS-2 .....	22
3.2 Фазовый состав и строение образцов #Ce.....	23
3.3 Фазовый состав и строение образцов #Cu .....	26
3.4 Текстуальные характеристики катализаторов.....	29
3.5 Эксперименты по окислению CO на катализаторах серий #Ce и #Cu.....	33
Глава 4. Сравнение катализаторов Cu-OMS-2 и CuO/OMS-2.....	36
4.1 Элементный и фазовый состав и текстура катализатора CuO/OMS-2.....	36
4.2 Сравнение каталитических свойств CuO/OMS-2 и Cu-OMS-2-B.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	45

## ВВЕДЕНИЕ

Активный научный интерес к диоксиду марганца ( $MnO_2$ ) со структурой октаэдрических молекулярных сит (OMS) исследователи стали проявлять сравнительно недавно. В особенности этот интерес выражается в исследованиях в области каталитической активности OMS-структур. Несомненно, такие благородные металлы, как платина и палладий, а также композиции на их основе являются эталонными образцами катализаторов для большинства химических процессов. Однако наряду с хорошо изученными свойствами платино- и палладийсодержащих катализаторов, отлично известны и их недостатки: в первую очередь, это их высокая стоимость и, как следствие, ограниченность в применении на масштабных химических производствах. Проблемы подобного характера стали толчком к поиску соединений на основе более распространенных элементов, которые могли бы стать дешевой, но не менее эффективной альтернативой каталитическим комплексам на основе благородных металлов.

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды, в частности атмосферного воздуха, что стало следствием бурного развития промышленности. На сегодняшний день воздух – один из источников поступления в организм человека таких токсичных веществ, как летучие органические соединения (ЛОС), оксиды CO и  $NO_x$ , взвешенные вещества [1].

Октаэдрические молекулярные сита криптомеланового типа OMS-2 является одним из перспективных катализаторов глубокого окисления ЛОС и низкотемпературного окисления CO [2, 3]. Под ЛОС понимаются углеродсодержащие соединения (углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, галогенсодержащие соединения, ароматические соединения и др.), способные под действием УФ-света реагировать с оксидами азота  $NO_x$  с образованием озона и пероксидных соединений [4, 5]. Именно озон и перекиси являются одними из тех компонентов загрязненного воздуха (смога), которые оказывают негативное влияние на здоровье человека, включая обострение астмы [6] и повышение риска смерти от респираторных заболеваний [7]. ЛОС считаются основным загрязнителем воздуха [8], и на сегодняшний день разработано множество способов для их удаления: сжигание, каталитическое окисление, конденсация, сорбционные, мембранные и биологические методы, а также фотокатализ и др. [9]. Большая часть этих способов удаления ЛОС являются малоэффективными либо характеризуются высокими эксплуатационными затратами. Так, сжигание (термическое окисление) как традиционный метод очистки газов от ЛОС обычно проводится при высоких температурах порядка 1000 °C, при этом есть вероятность образования более токсичных соединений (включая диоксины) [9]. Каталитические методы также не лишены недостатков. Так, например, наибольшей

активностью типично обладают катализаторы, в состав которых входят благородные металлы, однако стоимость таких материалов значительна. В противоположность им разрабатываются катализаторы на основе более доступных в ценовом плане элементов. Хотя по своим каталитическим свойствам они пока что не столь эффективны, тем не менее применение их в качестве более дешевой альтернативы катализаторам, содержащим металлы платиновой группы, имеют большие перспективы как с точки зрения высокого каталитического действия, так и повышенной избирательности реакций. Селективность катализатора, создаваемого под эгидой «зеленой химии», крайне важна по отношению к СО. Угарный газ как один из основных загрязнителей воздуха выбрасывается в больших масштабах с выхлопными газами автомобилей и различными промышленными процессами, такими как электростанции, производство стали, производство строительных материалов. СО крайне опасен для человека, поскольку способен легко связываться с гемоглобином, присутствующим в клетках крови, и превращаться в карбоксигемоглобин, неспособный закреплять на себе молекулы кислорода для транспортировки их по организму [10, 11]. Помимо этого, угарный газ опасен для атмосферы и экосистем, так как вызывает кислотные дожди, разрушение озонового слоя и т. д.

Угарный газ и оксиды азота  $\text{NO}_x$  входят в состав продуктов сгорания ископаемого топлива и угля [12, 13]. В городских условиях угарный газ и окислы азота поступают в воздух с выхлопными газами автомобилей и представляют наибольшую опасность для здоровья человека, негативно влияя на сердечно-сосудистую и дыхательную системы [14].

Диоксид марганца OMS-2 проявляет высокую каталитическую активность в реакциях окисления ЛОС и СО [2, 3] и восстановлении  $\text{NO}_x$  [15], однако этот эффект может быть усилен путем модификации OMS-2 катионами различных металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.) [16, 17, 18]. Модифицирующие катионы располагаются внутри октаэдрических туннелей размером  $2 \times 2$  октаэдра  $[\text{MnO}_6]$  либо замещают ионы марганца в кристаллической решетке, а также могут оседать на поверхности частиц OMS-2 в виде оксидных дисперсий [18, 19].

В качестве допирующего катиона в том числе может выступать четырехвалентный катион церия [20, 21]. Среди всех катионов ион  $\text{Ce}^{4+}$  интересен в связи с окислительно-восстановительными свойствами  $\text{CeO}_x$ : вследствие перехода между  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Ce(III)}$  оксид церия  $\text{CeO}_x$  может накапливать и выделять кислород в окислительных и восстановительных условиях [22].

Введение ионов-модификаторов  $\text{Cu}^{2+}$  в катализаторы на основе OMS-2 также оказывает влияние на окислительно-восстановительные свойства поверхности, способствуя увеличению каталитической активности [23, 24, 25]. Среди различных

туннельных катионов ион в значительной степени способен  $\text{Cu}^{2+}$  активизировать каталитические свойства OMS-2, делая решетчатый кислород более доступным для реакции окисления CO [26].

В настоящее время разработано несколько методов синтеза материалов на основе OMS-2, позволяющих контролировать фазовый состав и морфологию. Общепринятые подходы основаны на окислительно-восстановительной реакции между  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ . К такому относится рефлюкс-метод, основанный на кипячении реакционной смеси с обратным холодильником [27, 28]. Золь-гель синтез, который включает стадию получения золя с последующим переводом его в гель, в результате чего образуется структура бернессита  $\delta\text{-MnO}_2$  (оксида марганца со слоистой структурой). При дальнейшей термической обработке ( $T < 400$  °C), при которой происходит сращивание слоёв бернессита, структура перестраивается в туннельную типа OMS-2 [29]. В твердофазном синтезе осуществляется топохимическая реакция между  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  без растворителя [30]. Одним из наиболее простых методов синтеза является гидротермальная обработка, которая основана на нагревании реакционной смеси в автоклаве при повышенном давлении [31, 32]. Кроме того в данном методе становится возможным внедрение ионов модифицирующих металлов именно на стадии формирования криptomелановой структуры.

Целью настоящей работы в первую очередь являлось установление влияния природы модификаторов Ce и Cu на структуру OMS-2, нахождение оптимальных с точки зрения давления условий гидротермального синтеза для сохранения структуры OMS-2, а также определение зависимости каталитических свойств полученных катализаторов от природы модификаторов и условий их приготовления.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Синтезировать 2 серии катализаторов со структурой OMS-2 с введением катионов церия и меди при соотношении  $\text{Mn/M} = 20/1$  и различном давлении в гидротермальном синтезе.
2. Исследовать влияние природы модифицирующих катионов и выбранных условий синтеза на элементный и фазовый состав, структурные и текстурные характеристики синтезированных катализаторов со структурой OMS-2.
3. Изучить влияние природы модифицирующих катионов и выбранных условий синтеза на реакционную способность катализаторов в реакции низкотемпературного окисления CO.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие *выводы*.

1. Модифицированные медью катализаторы OMS-2 возможно синтезировать гидротермальным методом согласно выбранной методике [78].
2. Катализаторы, модифицированные церием гидротермальным способом по методике, примененной в данной работе, не имеют полноценной структуры OMS-2. Возможно, видоизмененная методика синтеза Ce-OMS-2 способствует разрешению данной проблемы.
3. Высокое давление во время гидротермального синтеза способствует включению ионов меди и церия в именно объем катализаторов в большем количестве. Собственных крупнокристаллических фаз ( $\text{CeO}_2$ , Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO) модификаторы не образуют, но не исключено возможное присутствие небольших количеств их в мелкодисперсном состоянии, что требует подтверждения другими методами анализа.
4. Встраивание ионов меди происходит преимущественно в кристаллическую решетку OMS-2, в меньшем количестве – в туннели OMS-2 с замещением ионов калия. Однако медьсодержащий катализатор, приготовленный при высоком давлении, характеризуется заметным искажением структуры OMS-2 из-за большого количества расположенных в узлах кристаллической решетки чужеродных ионов меди.
5. Включение церия в образцы сопровождается разрушением структуры OMS-2. С ростом давления наблюдается тенденция к перестройке  $2 \times 2$ -структуры OMS-2 в  $1 \times 1$ -структуру пиролюзита. Тем не менее, для оставшейся фазы криптомелана можно заключить, что произошел частичный ионный обмен калия на церий в туннелях.
6. Внедрение ионов обоих модификаторов препятствует кристаллизации катализаторов, в результате чего получаются мелкие частицы с высокой удельной поверхностью. Данный эффект усиливается с ростом давления во время синтеза.
7. Модифицирование OMS-2 ионами меди с сохранением структуры криптомелана усиливает каталитическую активность таких катализаторов в реакции окисления CO, при этом наибольшим каталитическим эффектом обладает тот образец, который содержит медь в большем количестве.
8. Катализаторы  $\text{MnO}_2$ , модифицированные церием, имеют большую каталитическую активность, чем чистый OMS-2, тем не менее разрушение кристаллической решетки криптомелана не позволяет получить катализаторы Ce-OMS-2. Повышенная

относительно немодифицированного OMS-2 активность церийсодержащих катализаторов в окислении CO может быть связана с формированием на поверхности зерен кластеров типа шпинели  $\text{CeMnO}_x$ .

9. Нанесенный медный катализатор оказался более эффективным в реакции окисления CO, чем легированный образец, полученный при более высоком давлении и содержащий наибольшее количество модификатора среди образцов серий #Ce и #Cu. Вероятно, синергия между марганцем и медью как переходным металлом при непосредственном участии обоих элементов в реакции передачи кислорода более предпочтительна при окислении CO вследствие менее прочной связи Mn–O у нанесенного катализатора, чем у легированного катализатора, в котором атомарный кислород прочнее связан с окружающими его атомами марганца.

*Перспективной* дальнейшей работы является синтез церийсодержащих катализаторов на основе криптомелана по методике, использованной при получении в данной работе медных катализаторов, с целью внедрения церия в структуру OMS-2 при условии ее сохранения. В случае катализаторов, модифицированных медью, следует продолжить поиск оптимального соотношения количества вводимой с состав OMS-2 меди и условий ГТО с точки зрения давления.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.Р. Мухаматдинова, А. М. Сафаров, А.Т. Магасумова, Р.М. Хатмуллина. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды // Георесурсы. – 2012. – № 8 (50). – С. 46 – 50.
2. Ni C., Hou J., Li L., Li Y., Wang M., Yin H., Tan W. The remarkable effect of alkali earth metal ion on the catalytic activity of OMS-2 for benzene oxidation // Chemosphere. – 2020. – V. 250. – P. 126211.
3. Peluso M. A., Gambaro L. A., Pronsato E., Gazzoli D., Thomas H. J., Sambeth J. E. Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs // Catalysis Today. – 2008. – V. 133–135. – PP. 487–492.
4. Alastair C. Lewis, Jim R. Hopkins, David C. Carslaw, Jacqueline F. Hamilton, Beth S. Nelson, Gareth Stewart, James Dernie, Neil Passant and Tim Murrells. An increasing role for solvent emissions and implications for future measurements of volatile organic compounds // Phil. Trans. R. Soc. A. – 2020. – V. 378. – Number article 2183.
5. Sadatshojaie A., Rahimpour M. R. CO<sub>2</sub> emission and air pollution (volatile organic compounds, etc.) – related problems causing climate change // Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. – 2020. – PP. 1–30.
6. Thurston G.D., Lippmann M., Scott M.B., Fine J.M. Summertime haze air pollution and children with asthma // Am. J. Respir. Crit. Care. – 1995. – V. 155. – PP. 654–660.
7. Jerrett M., Burnett R.T., Pope C.A., Ito K., Thurston G.D., Krewski D., Shi Y.L., Calle E., Thun M. Long-term ozone exposure and mortality // N. Engl. J. Med. – 2009. – V. 360. – PP. 1085–1095.
8. Barea E., Montoro C., Navarro J. A. R. Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43, is. 16. – PP. 5419–5430.
9. Козлов А. А. Возможности диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления как инструмента очистки парогазовых смесей (на примере 2,4-дихлорфенола и 1,4-дихлорбензола): Дисс. кан. хим. наук: 03.02.08. Иваново, 2021. – 132 с.
10. Libardi S. H., Skibsted L. H., Cardoso D. R. Oxidation of Carbon Monoxide by Perferrylmyoglobin // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2014. – V. 62, is. 8. – PP. 1950–1955.
11. Dey S., Dhal G.C., Mohan D., Prasad R. Effect of preparation conditions on the catalytic activity of CuMnO<sub>x</sub> catalysts for CO Oxidation // Bull. Chem. React. Eng. & Catal. – 2017. – V. 12, is. 3. – PP. 1–15.

12. Liu X., Lu J., Qian K., Huang W., Luo M. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Rare Earths*. – 2009. – V. 27, is. 3. – PP. 418–424.
13. Guo R.-T., Chen Q.-L., Ding H.-L., Wang Q.-S., Pan W.-G., Yang N.-Z., Lu C.-Z. Preparation and characterization of CeO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub> core-shell structure catalyst for catalytic oxidation of NO // *Catal. Comm.* – 2015. – V. 69. – PP. 165 – 169.
14. Каримходжаев Н., Нумонов М.З. Сравнительный анализ токсичности выхлопных газов автомобилей и пути ее снижения // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – 2020. – № 11-2 (80). – С. 12 – 18.
15. Huang W., Shi J. 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.
16. Chen X., Shen Y.-F., Suib S. L., O'Young C. Catalytic Decomposition of 2-Propanol over Different Metal-Cation-Doped OMS-2 Materials // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 197, is. 2. – PP. 292–302.
17. Hernández W. Y., Centeno M. A., Romero-Sarria F., Ivanova S., Montes M., Odriozola J. A. Modified cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials for preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen // *Catalysis Today*. – 2010. – V. 157, is. 1-4. – PP. 160–165.
18. King'onde C. K., Opembe N., Chen C., Ngala K., Huang H., Iyer A., Hector F.G., Suib S. L. Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Multiple Framework Substitutions: A New Route to OMS-2 Particle Size and Morphology Control // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – V. 21, is. 2. – PP. 312–323.
19. Sun M., Yu L., Ye F., Diao G., Yu Q., Hao Z., Zheng Y., Yuan L. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide for low-temperature catalytic combustion of dimethyl ether // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 220. – PP. 320–327.
20. Abecassis-Wolfovich M., Jothiramalingam R., Landau M. V., Herskowitz M., Viswanathan B., Varadarajan T. K. (2005). Cerium incorporated ordered manganese oxide OMS-2 materials: Improved catalysts for wet oxidation of phenol compounds // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – V. 59, is. 1-2. – PP. 91–98.
21. Liu Y., Hou J. Ce ion substitution position effect on catalytic activity of OMS-2 for benzene oxidation // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 118. – P. 110497.
22. Yu L., Diao G., Ye F., Sun M., Zhou J., Li Y., Liu Y. Promoting Effect of Ce in Ce/OMS-2 Catalyst for Catalytic Combustion of Dimethyl Ether // *Catalysis Letters*. – 2010. – V. 141, is. 1. – PP. 111–119.

23. Ramstad A. L., Mikkelsen Ø. Structural characterisation of copper-containing manganese oxide octahedral molecular sieve (Cu-OMS-2) materials by X-ray absorption spectroscopy and cyclic voltammetry // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – V. 697, is. 1-3. – PP. 109–117.
24. Shen Y.-F., Suib S. L., O'Young C.-L. Cu containing octahedral molecular sieves and octahedral layered materials // *Journal of Catalysis*. – 1996. – V. 161, is. 1. – PP. 115–122.
25. Jothiramalingam R., Viswanathan B., Varadarajan T. K. Synthesis and structural characterization of copper incorporated manganese oxide OMS-2 materials synthesized via potassium birnessite // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 100, is. 2-3. – PP. 257–261.
26. Nicolas-Tolentino E., Tian Z.-R., Zhou H., Xia G., Suib S. L. Effects of Cu<sup>2+</sup> ions on the structure and reactivity of todorokite- and cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11, is. 7. – PP. 1733–1741.
27. Said S., Riad M., Helmy M., Mikhail S., Khalil L. Preparation of nano-structured cryptomelane materials for catalytic oxidation reactions // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2016. – V. 6, is. 2. – PP. 171–182.
28. Awaluddin A., Agustina M., Aulia R. R., Muhdarina. Precursor effects on the morphology and crystallinity of manganese oxides and their catalytic application for methylene blue degradation // *American Institute of Physics*. – 2017. – V. 1823, is. 1. – P. 020108.
29. Subramanian N., Viswanathan B., Varadarajan T. K. A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor application // *RSC Adv*. – 2014. – V. 4, is. 64. – PP. 33911–33922.
30. Sun H., Chen S., Wang P., Quan X. 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.
31. Post J. E., Bish D. L. Rietveld refinement of the todorokite structure // *Am. Mineral*. – 1988 – V. 73. – PP. 861–869.
32. Ho P. H., Lee S. C., Kim J., Lee D., Woo H. C. High performance of manganese oxide octahedral molecular sieve adsorbents for removing sulfur compounds from fuel gas // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – V. 32, is. 9. – PP. 1766–1773.
33. Неорганическая химия: в 3 т. / ред. Третьяков Ю.Д., Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.П. – М.: Издательство «Академия», 2007. – 3 т. – 288 с.
34. Post, J. E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1999. – V. 96, is. 7. – PP. 3447–3454.

35. Opembe N. N., Guild C., King'onde C., Nelson N. C., Slowing I. I., Suib S. L. Vapor-phase oxidation of benzyl alcohol using manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, is. 49. – PP. 19044–19051.
36. Hou J., Li Y., Liu L., Ren L., Zhao X. Effect of giant oxygen vacancy defects on the catalytic oxidation of OMS-2 nanorods // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, is. 23. – P. 6736.
37. Kumar R., Sithambaram S., Suib S. L. Cyclohexane oxidation catalyzed by manganese oxide octahedral molecular sieves – Effect of acidity of the catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 262, is. 2. – PP. 304–313.
38. Liu J., Makwana V., Cai J., Suib S. L., Aindow M. Effects of alkali metal and ammonium cation templates on nanofibrous cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, is. 35. – PP. 9185–9194.
39. Wu L., Xu F., Zhu Y., Brady A. B., Huang J., Durham J. L., Dooryhee E., Marschilok A.C., Takeuchi E.S., Takeuchi, K. J. Structural Defects of Silver Hollandite,  $\text{Ag}_x\text{Mn}_8\text{O}_y$ , Nanorods: Dramatic Impact on Electrochemistry // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9, is. 8. – PP. 8430–8439.
40. Qiu G., Huang H., Dharmarathna S., Benbow E., Stafford L., Suib S. L. Hydrothermal synthesis of manganese oxide nanomaterials and their catalytic and electrochemical properties // *Chemistry of Materials*. – 2011. – V. 23, is. 17. – PP. 3892–3901.
41. Li X., Hu B., Suib S., Lei Y., Li B. Manganese dioxide as a new cathode catalyst in microbial fuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195, is. 9. – PP. 2586–2591.
42. Li L., Cockayne E., Williamson I., Espinal L., Wong-Ng W. First-principles studies of carbon dioxide adsorption in cryptomelane/hollandite-type manganese dioxide // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 580. – PP. 120–125.
43. Ho P. H., Lee S. C., Kim J., Lee D., Woo H. C. Properties of a manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) for adsorptive desulfurization of fuel gas for fuel cell applications // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – V. 131. – PP. 238–246.
44. Duan L., Sun B., Wei M., Luo S., Pan F., Xu A., Li X. Catalytic degradation of Acid Orange 7 by manganese oxide octahedral molecular sieves with peroxymonosulfate under visible light irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – V. 285. – PP. 356–365.

45. Yadav G. D., Mewada R. K. Selective hydrogenation of acetophenone to 1-phenyl ethanol over nanofibrous Ag-OMS-2 catalysts // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 198, is. 1. – PP. 330–337.
46. Yadav G. D., Mewada R. K. Novelties of azobenzene synthesis via selective hydrogenation of nitrobenzene over nano-fibrous Ag-OMS-2 – Mechanism and kinetics // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 221. – PP. 500–511.
47. Wang C., Ma J., Liu F., He H., Zhang R. The Effects of Mn<sup>2+</sup> precursors on the structure and ozone decomposition activity of cryptomelane-type manganese oxide (OMS-2) catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, is. 40. – PP. 23119–23126.
48. Santos V. P., Pereira M. F. R., Órfão J. J. M., Figueiredo J. L. The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – V. 99, is. 1-2. – PP. 353–363.
49. Ghosh R., Shen X., Villegas J. C., Ding Y., Malinger K., Suib S. L. Role of manganese oxide octahedral molecular sieves in styrene epoxidation // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, is. 14. – PP. 7592–7599.
50. Tian H., He J., Zhang X., Zhou L., Wang D. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 138, is. 1-3. – PP. 118–122.
51. Tian H., He J., Liu L., Wang D. Effects of textural parameters and noble metal loading on the catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxides for formaldehyde oxidation // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39, is. 1. – PP. 315–321.
52. Hou J., Li Y., Mao M., Zhao X., Yue Y. The effect of Ce ion substituted OMS-2 nanostructure in catalytic activity for benzene oxidation // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6, is. 24. – PP. 15048–15058.
53. Ma J., Wang C., He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition // *Applied Catalysis B: Environmental*. – V. 201. – PP. 503–510.
54. Zhang L., Tu J., Lyu L., Hu C. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 181. – PP. 561–569.
55. Wu X., Yu X., He X., Jing G. Insight into low-temperature catalytic NO reduction with NH<sub>3</sub> on Ce-doped manganese oxide octahedral molecular sieves // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – PP. 10981–10990

56. Li Y., Fan Z., Shi J., Liu Z., Zhou J., Shangguan W. 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.
57. Jothiramalingam R., Viswanathan B., Varadarajan T. Preparation, characterization and catalytic properties of cerium incorporated porous manganese oxide OMS-2 catalysts // *Catalysis Communications*. – 2005. – V. 6, is. 1. – PP. 41–45.
58. Feng Q., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. Alkali metal ions insertion/extraction reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous phase // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7, is. 1. – PP. 148–153.
59. Wang R., Li, J. OMS-2 catalysts for formaldehyde oxidation: effects of Ce and Pt on structure and performance of the catalysts // *Catalysis Letters*. – 2009. – V. 131, is. 3-4. – PP. 500–505.
60. Santos V. P., Carabineiro S. A. C. Bakker J. J. W., Soares O. S. G. P., Chen X., Pereira M. F. R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Gascon J., Kapteijn, F. Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation // *Journal of Catalysis*. – 2014. – V. 309. – PP. 58–65.
61. Huang T.-J., Tsai D.-H. CO oxidation behavior of copper and copper oxides // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 87, is. 3-4. – PP. 173–178.
62. Jernigan G., Somorjai G. A. Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide – A surface science and kinetic study // *Journal of Catalysis*. – 1994. – V. 147, is. 2. – PP. 567–577.
63. Sadykov V. A., Tikhov, S. F. Comment on “Carbon monoxide oxidation over three different oxidation states of copper: metallic copper, copper (I) oxide, and copper (II) oxide – A surface science and kinetic study” by G. G. Jernigan and G. A. Somorjai // *Journal of Catalysis*. – 1997. – V. 165, is. 2. – PP. 279–283.
64. Pillai U. R., Deevi, S Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 64, is. 1-2. – PP. 146–151.
65. Cudennec Y., Lecerf, A. The transformation of Cu(OH)<sub>2</sub> into CuO, revisited // *Solid State Sciences*. – 2003. – V. 5, is. 11-12. – PP. 1471–1474.
66. Yin Y.-G., Xu W.-Q., DeGuzman R., Suib S. L., O'Young C. L. Studies of stability and reactivity of synthetic cryptomelane-like manganese oxide octahedral molecular sieves // *Inorganic Chemistry*. – 1994. – V. 33, is. 19. – PP. 4384–4389.
67. Liu X.-S., Jin Z.-N., Lu J.-Q., Wang X.-X., Luo M.-F. Highly active CuO/OMS-2 catalysts for low-temperature CO oxidation // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 162, is. 1. – PP. 151–157.

68. Hernández W. Y., Centeno, M. A., Romero-Sarria F., Odriozola J. A. Synthesis and characterization of  $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$  mixed oxides and their catalytic activities for CO oxidation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, is. 14. – PP. 5629–5635.
69. Bao H., Chen X., Fang J., Jiang Z., Huang W. Structure-activity relation of  $Fe_2O_3-CeO_2$  composite catalysts in CO oxidation // *Catalysis Letters*. – 2008. – V. 125, is. 1-2. – PP. 160–167.
70. Bion N., Epron F., Moreno M., Mariño F., Duprez D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks // *Topics in Catalysis*. – 2008. – V. 51, is. 1-4. – PP. 76–88.
71. Park E. D., Lee D., Lee H. C. Recent progress in selective CO removal in a  $H_2$ -rich stream // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 139, is. 4. – PP. 280–290.
72. Xiaoyuan J., Guanglie L., Renxian Z., Jianxin M., Yu C., Xiaoming Z. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of  $CuO/CeO_2$  catalysts // *Applied Surface Science*. – 2001. – V. 173, is. 3-4. – PP. 208–220.
73. Martínez-Arias A., Gamarra D., Fernández-García M., Hornés A., Bera P., Koppány Z., & Schay Z. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 143, is. 3-4. – PP. 211–217.
74. Marbán G., & Fuertes A. B. Highly active and selective  $CuO_x/CeO_2$  catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – V. 57, is. 1. – PP. 43–53.
75. Davó-Quñonero A., Navlani-García M., Lozano-Castelló D., Bueno-López A.  $CuO$ /cryptomelane catalyst for preferential oxidation of CO in the presence of  $H_2$ : deactivation and regeneration // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – V. 6, is. 14. – PP. 5684–5692
76. Davó-Quñonero A., Lozano-Castelló D., & Bueno-López A. Unexpected stability of  $CuO$ /Cryptomelane catalyst under Preferential Oxidation of CO reaction conditions in the presence of  $CO_2$  and  $H_2O$  // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 217. – PP. 459–465
77. Yang Y., Huang J., Zhang S., Wang S., Deng S., Wang B., Yu, G. Catalytic removal of gaseous HCBz on Cu doped OMS: Effect of Cu location on catalytic performance // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 150-151. – PP. 167–178.

78. Gao J., Jia C., Zhang L., Wang H., Yang Y., Hung S.-F. Hsu Y.-Y., Liu, B. Tuning chemical bonding of MnO<sub>2</sub> through transition-metal doping for enhanced CO oxidation // *Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 341. – PP. 82–90.
79. Yun L., Li Y., Zhou C., Lan L., Zeng M., Mao M., Liu H., Zhao X. The formation of CuO/OMS-2 nanocomposite leads to a significant improvement in catalytic performance for NO reduction by CO // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 530. – PP. 1–11
80. Gao T., Glerup M., Krumeich F., Nesper R., Fjellvåg H., Norby P. Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, is. 34. – PP. 13134–13140.
81. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
82. Kharlamova T.S., Verkhova V.A., Kulchakovskaya E.V., Svetlichnyi V.A., Francisco J.Cadete Santos Aires, Bargiela P., Vodyankina O.V., Effect of metal-doping (Me = Fe, Ce, Sn) on phase composition, structural peculiarities, and CO oxidation catalytic activity of cryptomelane-type MnO<sub>2</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 917. – P. 165504.



## Поиск заимствований в научных текстах<sup>β</sup>

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:  ▾

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

PubMed

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (<http://text.rucont.ru/like>)

Обработан файл:

ВКР Крошечкин А.Д. 2022 год.pdf.

Год публикации: 2022.

Оценка оригинальности документа - 100.0%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 0.0%

[Просмотр заимствований в документе](#)

Время выполнения: 17 с.

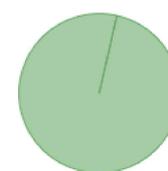
Заимствования отсутствуют

[Общеизвестные фрагменты](#)

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Библиографические ссылки](#)

[Искать в Интернете](#)



100.00%

[Дополнительно](#)