

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Ньян Хтет Лин

**Коллоидно–химические основы золь гель метода получения
керамических мембран с нанесенными слоями оксидов
марганца и кобальта**

1.4.10 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Яровая Оксана Викторовна,
доцент кафедры коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент
Национальной академии наук Беларуси

Иванец Андрей Иванович
ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов, Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

доктор химических наук, профессор
Матвеев Владимир Николаевич,
профессор кафедры коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук
Иванцова Наталья Андреевна,
доцент кафедры промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «13» сентября 2023 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте <https://www.muotr.ru/> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.1.4.02, доктор химических наук



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время все больший интерес вызывают гибридные технологии, в которых совмещены несколько процессов для повышения эффективности при решении технологической задачи. Одним из примеров подобных технологий является совмещение в одном аппарате фильтрующего элемента и каталитически активной загрузки. Это бы позволило повысить эффективность очистки сточных вод за счет совмещения процессов отделения механических примесей и окисления растворенных органических соединений на поверхности гетерогенного катализатора. Одним из инженерных решений организации подобной установки является использование керамических мембран, обладающих каталитической активностью. Наиболее целесообразно использовать трубчатые микрофильтрационные мембраны – они позволяют получить достаточно большую площадь фильтрующей поверхности в одном аппарате. Каталитическую активность можно обеспечить несколькими способами: включением каталитически активных компонентов в состав шихты; пропиткой готовой микрофильтрационной мембраны из инертного материала солями каталитически активных материалов с последующей термообработкой; нанесением тонкого слоя каталитически активного компонента на поверхность микрофильтрационной мембраны.

Наиболее эффективным способом является нанесение каталитически активных слоев толщиной в несколько микрометров на внешнюю поверхность трубчатых микрофильтрационных керамических мембран. Это требует меньших экономических затрат, чем два других вышеуказанных метода, и позволяет сохранить низкое гидродинамическое сопротивление, в отличие от метода пропитки. В качестве каталитически активного компонента в данной работе были выбраны оксиды марганца и кобальта, поскольку они обладают высокой каталитической активностью в реакциях разложения самых разнообразных органических соединений в разбавленных водных растворах. Для нанесения слоев на основе оксида марганца, оксида кобальта или их смеси было предложено использовать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) оксидов марганца и кобальта. На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза подобных дисперсий. Наночастицы Co_3O_4 синтезируют из нитрата кобальта в присутствии пероксида водорода. Наночастицы MnO_2 синтезируют из перманганата калия в присутствии различных восстановителей (пероксида водорода, хлорида марганца, тиосульфата и сульфита натрия). Несмотря на то, что известны основные

коллоидно-химические свойства данных дисперсий, выбрать оптимальные методики синтеза золя MnO_2 не представляется возможным, поскольку неизвестна корреляция между основными коллоидно-химическими свойствами золь и такими свойствами как удельная поверхность, пористая структура, механическая и химическая стабильность нанесенного слоя. Предварительные эксперименты показали, что при использовании золь Co_3O_4 на поверхности керамических пористых носителей формируется слой с высокой механической прочностью и химической стабильностью, тогда как нанесенные слои на основе MnO_2 не обладают достаточной механической прочностью при нанесении на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Была высказана гипотеза о том, что нанесение слоя MnO_2 на поверхность мембраны с ранее нанесенным слоем Co_3O_4 позволит обеспечить необходимую механическую прочность и химическую стабильность каталитически активного слоя. Еще одна гипотеза предполагает, что формирование слоя из дисперсии, содержащей наночастицы Co_3O_4 и MnO_2 , может позволить стабилизировать наночастицы MnO_2 на поверхности керамической мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Важно упомянуть, что выбор условий нанесения также играет большое значение. Изменяя условия нанесения, количество последовательных нанесений, температуру и время прокаливания, можно выбрать оптимальные условия формирования нанесенного слоя. Для каталитических испытаний была выбрана реакция жидкофазного окисления органического красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах, которую проводят в присутствии пероксида водорода.

Актуальность темы исследования определяется нарастающей необходимостью в прогнозируемом получении материалов на основе водных дисперсий наночастиц оксидов металлов, которые могут найти широкое применение в новых подходах к проведению технологических процессов, в том числе, разработке гибридных технологий. Выбранные оксиды марганца и кобальта являются компонентами катализаторов многих реакций, поэтому получение комплекса данных о синтезе нанесенных каталитически активных слоев на их основе является актуальным.

Степень разработанности темы. Для нанесения слоев на основе оксида марганца, оксида кобальта или их смеси было предложено использовать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) оксидов марганца и кобальта. На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева были разработаны методики синтеза подобных дисперсий. Наночастицы Co_3O_4 синтезируют из нитрата кобальта в присутствии пероксида водорода. Наночастицы MnO_2 синтезируют из перманганата

калия в присутствии различных восстановителей. Несмотря на то что известны основные коллоидно-химические свойства данных дисперсий, выбрать оптимальные методики синтеза золя MnO_2 не представляется возможным, поскольку неизвестна корреляция между основными коллоидно-химическими свойствами золь и такими свойствами как удельная поверхность, пористая структура, механическая и химическая стабильность нанесенного слоя.

Предварительные эксперименты показали, что при использовании золь Co_3O_4 на поверхности керамических мембран формируется слой с высокой механической прочностью и химической стабильностью, тогда как нанесенные слои на основе MnO_2 не обладают достаточной механической прочностью при нанесении на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Была высказана гипотеза о том, что нанесение слоя MnO_2 на поверхность мембраны с ранее нанесенным слоем Co_3O_4 позволит обеспечить необходимую механическую прочность и химическую стабильность каталитически активного слоя. Еще одна гипотеза предполагает, что формирование слоя из дисперсии, содержащей наночастицы Co_3O_4 и MnO_2 , может позволить стабилизировать наночастицы MnO_2 на поверхности керамической мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Цель работы. Целью данной работы является разработка коллоидно-химических основ метода получения керамических мембран с нанесенными каталитически активными слоями на основе MnO_2 и Co_3O_4 , синтезированными с использованием агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений марганца и кобальта.

Задачи работы. Для достижения данной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта, определить их основные коллоидно-химические свойства.
2. Отработать основные стадии получения нанесенных слоев на основе дисперсий индивидуальных оксидов кобальта и марганца, синтезированных в присутствии различных восстановителей, на поверхности трубчатых микрофльтрационных мембран на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проверить гипотезу о том, что слои на основе MnO_2 , полученные с использованием различных дисперсий, нанесенные на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не обладают достаточной механической прочностью;

3. Нарботать образцы мембран со слоями MnO_2 , полученными с использованием дисперсий, синтезированных в присутствии различных восстановителей, на поверхности мембраны с ранее нанесенным слоем Co_3O_4 , и охарактеризовать их;
4. Нарботать образцы мембран с нанесенным слоем с использованием смеси дисперсий наночастиц Co_3O_4 , и MnO_2 , синтезированных в присутствии различных восстановителей, и с использованием дисперсии наночастиц, полученной путем совместного восстановления солей марганца и кобальта и охарактеризовать их;
5. Оценить каталитическую активность полученных мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения пероксида водорода и красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах и сопоставить полученные результаты с условиями синтеза нанесенных слоев.

Научная новизна. Впервые разработаны методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта, определены их основные коллоидно-химические свойства.

Разработаны основные стадии метода получения нанесенных слоев на поверхности трубчатых керамических мембран с использованием золь, аналогичного методу нафилтрования. Впервые получены данные о свойствах слоев, нанесенных на поверхность керамической мембраны и на поверхность слоя из Co_3O_4 , в зависимости от использованного золя MnO_2 и условий нанесения. Впервые получены данные о свойствах слоев, полученных с использованием смеси дисперсий наночастиц Co_3O_4 , и MnO_2 , синтезированных в присутствии различных восстановителей, и с использованием дисперсии наночастиц, полученной путем совместного восстановления солей марганца и кобальта.

Проанализировано влияние температуры обжига на характеристики трубчатых мембран с нанесенными слоями на основе Co_3O_4 и MnO_2 , в том числе при испытании в реакции каталитического разложения H_2O_2 .

Получен комплекс данных о каталитической активности полученных трубчатых керамических мембран с нанесенными слоями в реакциях разложения пероксида водорода и в реакции разложения органического красителя метиленового синего в разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны коллоидно-химические основы метода, позволяющего получать каталитически активные мембраны с нанесенными слоями на основе оксидов MnO_2 и Co_3O_4 . Получен

комплекс данных, позволяющий установить взаимосвязь между условиями получения золей и характеристиками нанесенных каталитически активных слоев. Полученные взаимосвязи могут быть в дальнейшем использованы при масштабировании процесса нанесения для получения полупромышленных и промышленных образцов каталитически активных мембран. Разработанные каталитически активные мембраны могут быть применены в очистке сточных вод, совмещая стадию фильтрации от грубодисперсных примесей с каталитическим разложением водорастворимых органических соединений, в частности, разложения азокрасителей в присутствии пероксида водорода.

Методология и методы исследования. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме диссертации и общепринятыми методами проведения лабораторных экспериментов. В работе применялись следующие физико-химические методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция газа, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях, метод динамического светорассеяния: лазерный анализатор «Nanotrac ULTRA» для определения размера частиц дисперсной фазы в золях, анализатор «PhotocorCompact-Z» для измерения значения ζ -потенциала частиц дисперсной фазы, и традиционные методы получения кинетических данных о проведении реакции жидкофазного окисления пероксида водорода и красителя метиленового голубого в разбавленных водных растворах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выбор восстановителя при синтезе золя MnO_2 оказывает влияние на такие характеристики нанесенных слоев, как масса, удельная поверхность, толщина и механическая прочность слоя.
2. Нанесение слоя из MnO_2 толщиной 1 мкм на подслой Co_3O_4 толщиной 8 мкм позволяет получить слои, проявляющие каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Наилучшие результаты показали системы, полученные с использованием золей, синтезированных с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Термообработка нанесенных катализаторов способствует закреплению слоя на поверхности носителя, но негативно влияет на эффективность катализатора.
3. Использование смеси золей оксидов марганца и кобальта или золя, содержащего

смесь оксид кобальта и марганца, полученного путем совместного восстановления солей марганца и кобальта позволяет получить нанесенные слои, содержащие оксиды марганца и кобальта толщиной не более 2 мкм в одну стадию. Использование смеси солей оксидов марганца и кобальта позволяет получить наиболее стабильные слои, вымывание каталитически активного компонента в ходе реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода менее 3%.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная конференция, посвящённая 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина / под ред. чл.-корр. РАН Е. В. Юртова «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ» (Москва, 2018); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChТ-МКХТ» (Москва, 2019); XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100- летию уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020); XXXI Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 90-летию со дня рождения профессора В.М. Жуковского «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021); XXXVI Международная научно-практическая конференция «EurasiaScience» (Москва, 2021); XXII Междунар. научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня основного Томского Политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021); VI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на Дону, 2021); V Всероссийская научная конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Санаторий (Серебряный Плес), Костромская Область, 2021) и International research conference on Substainble materials and technologies «SMIT-2021» (Kemerovo, Russia, 2021).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, участии в постановке и проведении экспериментов, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (из них 3 в изданиях, индексируемых Scopus, Web of Science и Chemical Abstracts), в прочих печатных изданиях – 2, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 8.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 20 таблиц, 41 рисунок, 1 приложение. Список литературы включает 120 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса традиционных и современных методов исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с классическими представлениями коллоидной химии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В первой главе рассмотрены и систематизированы данные о синтезе наночастиц кислородсодержащих соединений марганца и кобальта, а также методах получения нанесенных слоев на поверхности керамических мембран на их основе. Рассмотрены варианты применения смеси оксидов марганца и кобальта в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях жидкофазного окисления органических и неорганических веществ.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов, методики синтеза и определения физико-химических и коллоидно-химических свойств гидрозолей и характеристик мембран с нанесенными слоями. Концентрацию марганца и кобальта в растворах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии, измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, спектры поглощения водных растворов записывали на приборе марки LEKI SS2110UV. размер частиц определяли с помощью лазерного анализатора «Nanotrac ULTRA» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, знак и значения ζ -потенциала частиц дисперсной фазы определяли с помощью анализатора «PhotocorCompact-Z». Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей осуществляли турбидиметрическим методом. В качестве подложек использовались микропористые

трубчатые керамические мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (85%) внутренним диаметром 6,5 мм, длиной от 50 до 200 мм и диаметром с толщиной стенки 1,5 мм.

Для нанесения слоев на поверхности мембран использовали аналог метода нафилтровки. Один торец трубчатой подложки герметизировали, ко второму торцу подключали вакуумный насос через колбу Бунзена. Подложку погружали вертикально в золь и пропускали фиксированный объем жидкости через подложку под действием вакуумного насоса. Объем золь в емкости для нанесения, в котором находилась подложка, поддерживали постоянным. Мембраны с нанесенными слоями сушили при температуре 150°C в течение двух часов. Обжиг проводили при температурах 400, 500 и 600 °C при времени выдержки в течение 1 часа со скоростью поднятия температуры 2 °C/мин.

Микрофотографии подложек и мембран с нанесенными слоями получали с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Термический анализ образцов порошков, полученных сушкой систем при температуре 90 °C, осуществляли на дериватографе Q –1500 D «МОМ». Фазовый состав образцов определяли на основе рентгенограмм, полученных с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости «Gemini 2390t» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Каталитическую активность образцов мембран оценивали на основе кинетических данных о реакции разложения пероксида водорода и о реакции жидкофазного окисления метиленового голубого в разбавленных растворах в присутствии пероксида водорода.

В третьей главе приведены результаты исследований, направленных на разработку коллоидно-химических основ получения нанесенных каталитически активных слоев на поверхности трубчатых микрофильтрационных керамических мембран (подложек). Методики получения гидрозолей Co_3O_4 и MnO_2 были ранее отработаны на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Синтез золь MnO_2 осуществляли в результате окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и различными реагентами: тиосульфатом натрия (Т), пероксидом водорода (Н), хлоридом марганца (М), сульфитом натрия (S). Свойства используемых гидрозолей приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные свойства золей Co_3O_4 и MnO_2 .

№	Золи	ω_{MnO_2} , % _{масс}	pH исходных золей	ζ -потенциал частиц, мВ	Размер частиц, нм
1	MnO_2 (Т)	0,025	5,46	-21,60	20
2	MnO_2 (H)	0,05	11,12	-15,42	30
3	MnO_2 (M)	0,01	2,60	-14,83	40
4	MnO_2 (S)	0,02	10,86	-12,0	15
5	Co_3O_4	0,8	6,63	+7	35

Впервые были синтезированы золи, содержащие смесь оксидов кобальта и марганца путем непосредственного смешивания ранее синтезированных золей Co_3O_4 и MnO_2 на магнитной мешалке в течение 15 минут. Синтезированные золи оксида кобальта с золями диоксида марганца смешивали при массовом соотношении $m(\text{MnO}_2)/m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 1/4$ г/г (мольное соотношения $[\text{Co}_3\text{O}_3]:[\text{MnO}_2] = 1,5$ моль/моль. В дальнейшем такие золи названы «смешанный золь оксидов марганца и кобальта», в таблицах и на рисунках использованы ранее введенные обозначения: « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$ » – смесь золей, где при синтезе золя MnO_2 в качестве восстановителя использовали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$ » - H_2O_2 ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M})$ » - MnCl_2 ; « $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})$ » - Na_2SO_3 . Впервые был синтезирован золь смеси оксидов марганца и кобальта, для чего в смесь растворов KMnO_4 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ добавляли раствор H_2O_2 при интенсивном перемешивании. Мольное соотношение исходных реагентов $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]:[\text{KMnO}_4]$ составляло 5 моль/моль. Раствор H_2O_2 добавляли по каплям до мольного соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2] = 50$ моль/моль. Синтез проводили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 минут. В дальнейшем такие золи названы «золь смеси оксидов марганца и кобальта», в таблицах и на рисунках использовано обозначение « $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MnO}_2$ ». Впервые были определены основные коллоидно-химические свойства синтезированных гидрозолей (см. таблицу 2).

Были получены ксерогели сушкой золей индивидуального диоксида марганца при комнатной температуре. Для подбора условий термообработки нанесенных слоев полученные ксерогели были подвергнуты термическому анализу. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) присутствует экзотермический пик при температуре 150-200 °С и один эндотермический пик при 450-560 °С. Затем MnO_2 восстанавливается до Mn_2O_3 при температуре 560 °С с потерей массы. При температуре 925 °С происходит потеря кислорода, что приводит к дальнейшему

фазовому превращению из Mn_2O_3 в Mn_3O_4 . После температуры $925\text{ }^\circ\text{C}$, изменений на кривых ТГА-ДТА не наблюдается. Таким образом, для получения диоксида марганца конечная температура термообработки не должна превышать $500\text{ }^\circ\text{C}$. В таблице 3 приведены результаты измерения удельной поверхности для ксерогелей, подвергнутых термообработке при различных температурах.

Таблица 2 – Основные свойства свежеприготовленных золей.

Состав смеси золей и смешанного золя	pH	ζ-потенциал частиц, мВ	Гидродинамический радиус частиц, нм
$Co_3O_4+MnO_2(T)$	6,36	- 16	35
$Co_3O_4+MnO_2(H)$	9,14	- 13	40
$Co_3O_4+MnO_2(M)$	4,49	- 14	50
$Co_3O_4+MnO_2(S)$	7,24	- 28	25
$Co_3O_4-MnO_2$	7,30	-2	10

Таблица 3 – Удельная поверхность ксерогелей, подвергнутых термообработке при различных температурах.

Ксерогели золей	Удельная поверхность, m^2/g		
	400	500	600
$MnO_2(T)$	32	15	8
$MnO_2(H)$	0,7	0,5	0,4
$MnO_2(M)$	0,3	0,1	0,1
$MnO_2(S)$	0,3	0,1	0,1

На рисунке 1а для примера приведена рентгенограмма ксерогеля, полученного сушкой смеси золя Co_3O_4 с золем « $MnO_2(T)$ » (золь « $Co_3O_4+MnO_2(T)$ »). На рисунке 1б приведена рентгенограмма порошка, полученного термообработкой ксерогеля золя смеси оксидов марганца и кобальта. Анализ рентгенограммы показал, что частицы синтезированного золя состоят из двух соединений: MnO_2 и Co_3O_4 .

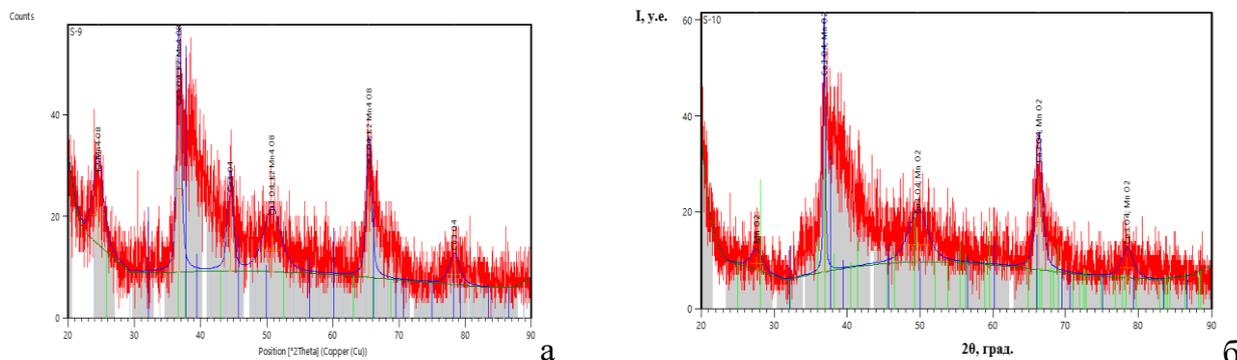


Рисунок 1 - Рентгенограммы порошков, полученных сушкой при $90\text{ }^\circ\text{C}$ (после удаления водорастворимых соединений) и термообработкой при $400\text{ }^\circ\text{C}$, полученного из: а. смешанного золя « $Co_3O_4+MnO_2(T)$ ». б. золя смеси оксидов « $Co_3O_4-MnO_2$ »

Экспериментально было установлено, что при использовании всех золей на поверхности мембраны формировался однородный нанесенный слой, при этом фильтраты представляли собой прозрачные растворы. Нанесенные слои сушили на воздухе при комнатной температуре. Была получена серия образцов, где изменяемым параметром был объем золя «MnO₂ (M)» (100-700 мл), пропущенный через мембрану. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показали, что морфология поверхности практически не изменяется в зависимости от объема пропущенного золя. На микрофотографиях сколов мембран был обнаружен нанесенный слой, толщина которого составляла 10-20 мкм (рисунок 2, справа). Для всех остальных золей нанесенные слои не имели механической прочности и легко удалялись с поверхности мембраны при каталитических испытаниях.

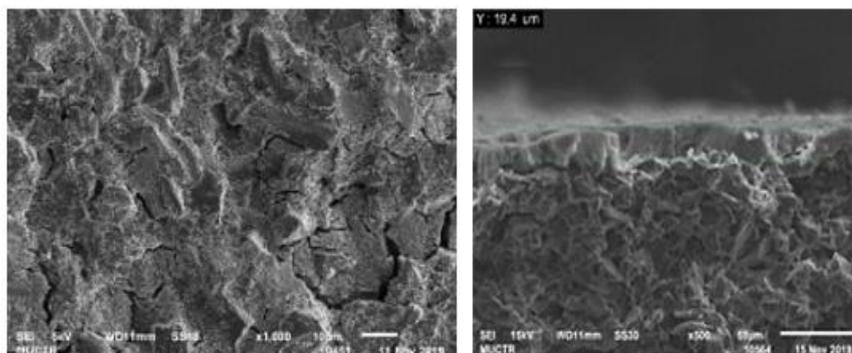


Рисунок 2 - Микрофотография поверхности (слева) и скола (справа) нанесенного слоя MnO₂ (золь «MnO₂ (M)», 650 мл)

Как показал анализ коллоидно-химических свойств золей диоксида марганца, частицы используемых золей заряжены отрицательно и электрокинетический потенциал невелик. При этом золи имеют различный pH дисперсионной среды. Изоэлектрическая точка α -Al₂O₃ составляет около 7 единиц, при приведении мембраны в контакт с золями «MnO₂ (T)», «MnO₂ (H)», «MnO₂ (S)», у которых значение pH дисперсионной среды более 7 единиц, частицы оксида алюминия также имеют отрицательный заряд. При приведении мембраны в контакт с золем «MnO₂ (M)», значение pH дисперсионной среды которого менее 7 единиц, поверхность оксида алюминия заряжается положительно, что может обеспечить дополнительное закрепление частиц на поверхности и позволяет получить нанесенный слой, сохраняющийся при сушке на воздухе.

Для решения проблемы недостаточной адгезии нанесенного слоя к поверхности оксида алюминия было принято решение о нанесении промежуточного слоя Co₃O₄ на поверхность мембранного элемента. На первой стадии на поверхности трубчатых

мембран был получен подслоем оксида кобальта с использованием золя Co_3O_4 с концентрацией 0,8 % масс. Мембраны с подслоем сушили при температуре 150 °С в течение двух часов.

После сушки подслоев сразу же переходили ко второй стадии – нанесению слоев диоксида марганца с использованием четырех зольей MnO_2 , сушку проводили при комнатной температуре. Целью эксперимента было получение нанесенных слоев одинаковой толщиной из различных зольей. Полученные носители с нанесенным слоем Co_3O_4 - MnO_2 обжигали в печи при температурах 400, 500 и 600 °С со скоростью поднятия температуры 2 °С/мин при времени выдержки в течение 1 часа.

Анализ микрофотографий показал, что толщина первого слоя Co_3O_4 на поверхности подложек составляет около 7 мкм. При этом характеристики слоев диоксида марганца, полученные с использованием различных зольей существенно отличаются друг от друга. Толщина слоя MnO_2 , полученного с использованием золя « MnO_2 (Т)» не превышает 1 мкм. При этом слой получается более ровным и однородным. При использовании золя « MnO_2 (Н)» на поверхности не было обнаружено выраженного нанесенного слоя, но наблюдалось сокращение количества дефектов на подслое Co_3O_4 . В случае использования зольей « MnO_2 (М)» и « MnO_2 (S)» на поверхности мембран наблюдалось отслоение подслоя Co_3O_4 . Также был определен элементный состав нанесенных слоев методом рентгено-флуоресцентного анализа. В случае использования золя « MnO_2 (Т)» содержание марганца составляет от 5 до 12 %, тогда как при использовании золя « MnO_2 (Н)» содержание марганца не превышает 1 %. В случае использования зольей « MnO_2 (М)» и « MnO_2 (S)» на поверхности не было обнаружено марганца.

Было сделано предположение, что использование золя, содержащего наночастицы как диоксида марганца, так и оксида кобальта может проводить нанесение слоя в одну стадию. При этом возможно уменьшение образования трещин и улучшение механической прочности слоя и проявление высокой каталитической активности в разложении органических соединений в жидкой фазе. Слои наносили аналогично методике, описанной ранее. Поскольку корректно рассчитать толщину слоя, состоящего из частиц разной природы, не представлялось возможным, то объем золя, пропускаемого через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов, чтобы из каждой системы были получены слои одинаковой массы 10 мг. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 2 часов. Были получены микрофотографии поверхности и скола нанесенных слоев, полученных при

использовании разных смешанных зольей. Примеры микрофотографий приведены на рисунке 3. В таблице 3 приведены данные по элементному составу поверхности нанесенных слоев, полученных методом рентгено-флуоресцентного анализа.

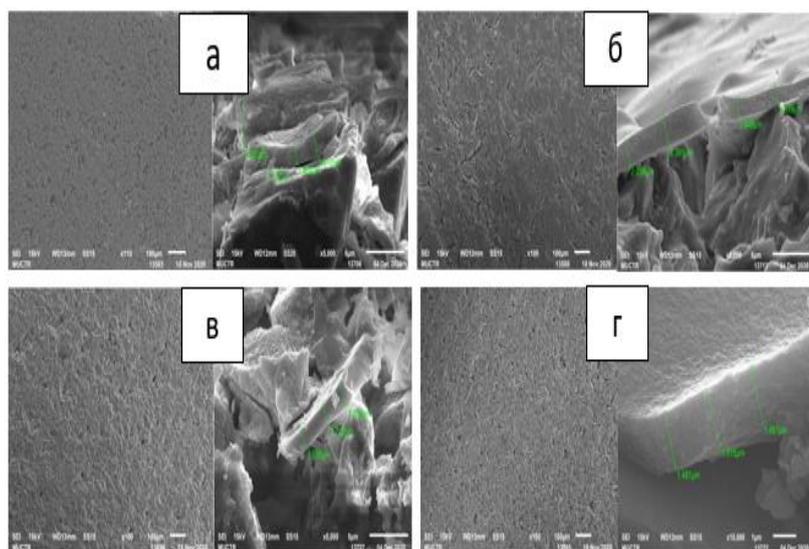


Рисунок 3 - Микрофотографии нанесенной поверхности (слева) и скола (справа) мембран, полученных при использовании разных зольей: (а) $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T})$, (б) $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H})$, (в) $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M})$ и (г) $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S})\text{э}$

Таблица 3 - Элементный состав и толщина слоев, нанесенных при использовании различных смешанных зольей оксидов марганца и кобальта.

Использованный золь/ Толщина слоя, мкм	Элемент, вес %				
	Mn	Co	Al	Si	O
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{T}) / 2,1$	6,28	26,03	7,38	2,38	45,30
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{H}) / 1,8$	2,19	43,03	2,38	0,72	38,48
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{M}) / 1,8$	7,54	35,67	2,44	0,75	41,80
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MnO}_2(\text{S}) / 1,2$	2,98	27,18	7,00	2,25	46,31

На заключительном этапе работе были получены мембраны с нанесенными слоями золя смеси оксидов марганца и кобальта « $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MnO}_2$ » с суммарной концентрацией в пересчете на оксиды металлов $0,007\pm 0,001\%$. Объем жидкости (200 мл), отфильтрованной через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов. Полученные образцы сушили при комнатной температуре, затем обжигали при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Анализ микрофотографий позволил сделать вывод, что частицы Co_3O_4 и MnO_2 накапливаются в порах подложки за счет инфильтрации наночастиц (рисунок 4), при этом наблюдается снижение количества дефектов, что может быть объяснено формированием нанесенного слоя, который частично закрывает поры.

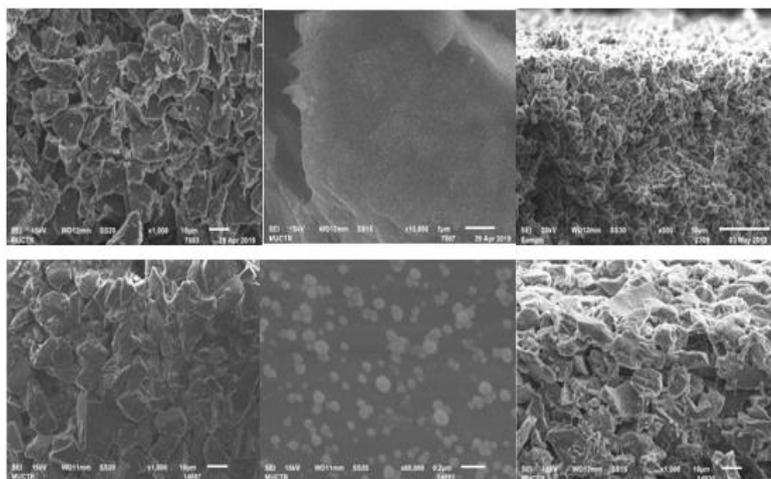


Рисунок 4 - Микрофотографии подложки (вверху) и нанесенных мембран (внизу) со слоями, полученными с использованием золя смеси оксидов марганца и кобальта « $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ ».

В качестве модельной реакции для проведения каталитических испытаний была выбрана реакция разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах (реакция первого порядка). Для каталитических испытаний было выбрано два образца, полученных из золь, синтез которых проводили с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Содержание диоксида марганца в реакционной смеси составляло 30 мг/л, Объем реакционной смеси составлял 200 мл, начальная концентрация пероксида водорода 0,045 моль/л, реакцию проводили при температуре 22 °С при атмосферном давлении. Объем кислорода измеряли при помощи газометрической установки. В таблице 4 приведены результаты кинетических испытаний. Эксперименты показали, что с увеличением температуры термообработки эффективность катализатора снижается, наилучшие результаты показал образец, для синтеза которого использовали тиосульфат натрия « $\text{MnO}_2(\text{T})$ ». На следующем этапе работы в качестве модельной реакции было выбрано жидкофазное окисление красителя метиленового синего в водных растворах в присутствии пероксида водорода. Процесс окисления красителя метиленового синего проводили в водных растворах с начальной концентрацией 1,2 мг/л. Масса катализатора составляла 10 мг.

Таблица 4 – Результаты кинетических испытаний мембран с нанесенным слоем индивидуального оксида в реакции разложения пероксида водорода

Катализатор	Изменяемые параметры								
	Константа скорости К, $\text{с}^{-1} \cdot 10^4$			Максимальная конверсия H_2O_2 , %			Время достижения максимальной конверсии, сек		
	400 °С	500 °С	600 °С	400 °С	500 °С	600 °С	400 °С	500 °С	600 °С
« $\text{MnO}_2(\text{T})$ »	1	0,9	0,8	86,6	84,0	82,0	8460	9120	9240
« $\text{MnO}_2(\text{H})$ »	0,9	0,7	0,5	86,4	82,6	74,1	10980	12000	13860
« Co_3O_4 »	0,8	0,6	0,4	78	75	59	9160	9440	10400

Кинетика разложения метиленового синего с использованием катализаторов на основе оксидов марганца и кобальта при использовании пероксида водорода хорошо описывается кинетической моделью псевдо-первого порядка. Для удобства сопоставления результатов полученные результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты кинетических испытаний мембран с нанесенным слоем, полученным с использованием смешанных зольей оксидов марганца и кобальта в реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода

Содержание каталитически активного компонента, 0,007 % масс.	Измеряемые параметры,		
	Время полного разложения τ , мин	Константа скорости K , мин ⁻¹	Коэффициент корреляции, R^2
$Co_3O_4+MnO_2(T)$	180	0,0106	0,9971
$Co_3O_4+MnO_2(M)$	210	0,0093	0,9899
$Co_3O_4+MnO_2(H)$	210	0,0084	0,9819
$Co_3O_4+MnO_2(S)$	240	0,0067	0,9823
$Co_3O_4-MnO_2 (0,07\%)$	420	0,0043	0,9799

Мембраны с нанесенными слоями оксида марганца и кобальта, полученные в одну стадию с использованием смешанных зольей оксидов марганца и кобальта, показали минимум вымывания активного компонента с поверхности мембран (не больше 3%) во время проведения каталитической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики синтеза водных дисперсий, содержащих наночастицы оксидов марганца и кобальта, путем получения смеси дисперсий индивидуальных оксидов и путем совместного восстановления солей марганца и кобальта. Были определены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных дисперсий (концентрация золя, размер частиц, рН дисперсионной среды) и порошков, полученных их сушкой и термообработкой.

2. Отработаны основные стадии получения каталитически активных слоев на внешнюю поверхность трубчатых керамических мембран с использованием зольей. Установлено, что золи MnO_2 , синтезированные с использованием различных восстановителей, при одинаковых условиях нанесения формируют слои с различными характеристиками, в частности, с различной толщиной и механической прочностью. Наилучшие результаты получены с использованием золя MnO_2 , синтезированного по

реакции перманганата калия с хлоридом марганца в качестве восстановителя, при этом толщина нанесенных слоев составляла 10-12 мкм.

3. Предложен способ стабилизации наночастиц диоксида марганца за счет нанесения на подслой из оксида кобальта. Толщина нанесенного слоя MnO_2 на подслое невелика и составляет около 1 мкм, при этом толщина полученного первого слоя Co_3O_4 не превышает 8 мкм. Показано, что полученные данным способом нанесенные слои проявляют каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Наилучшие результаты показали системы, полученные с использованием золь, синтезированных с использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Термообработка нанесенных катализаторов способствует закреплению слоя на поверхности носителя, но негативно влияет на эффективность катализатора.

4. Разработана методика получения нанесенных слоев на поверхности мембран в одну стадию с использованием смеси золь оксидов марганца и кобальта или с использованием золя, содержащего смесь оксид кобальта и марганца, полученного путем совместного восстановления солей марганца и кобальта. Показано, что использование смеси золь оксидов марганца и кобальта позволяет получить наиболее стабильные слои, вымывание каталитически активного компонента в ходе реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода менее 3%. Наилучшие результаты в реакции разложения метиленового синего в присутствии пероксида водорода показали системы, полученные с использованием золь, синтезированных с использованием тиосульфата натрия.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

Для дальнейшего развития данных работ рекомендуется использовать золи диоксида марганца, синтезированные и использованием тиосульфата натрия и пероксида водорода. Для получения нанесенных катализаторов более эффективно использовать смеси золь оксидов марганца и кобальта. Рекомендуется более детальное исследование каталитической активности нанесенных каталитически активных слоев в реакции разложения различных красителей, в том числе проведение многократного использования или использования в реакторе непрерывного действия.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. **Nyan Htet Lin**, Aung Ko Zo, Yarovaya O.V, Abaeva E.A and Boldyrev V.S. Catalytically active membranes for decomposition of organic compounds in aqueous solutions // IOP Conference Series.: Earth and Environment Science. – 2021. – Vol. 815 (012022). – P. 1-6. (Scopus)

2. **Nyan Htet Lin**, Yarovaya O.V and Aung Ko Zo. Wastewater treatment from organic dye methylene blue on ceramic membranes with applied layers based on a mixture of manganese and cobalt oxides // AIP Conference Proceeding.: Energy, Ecology and Technology in Agriculture. – 2022. – Vol. 2762 (020033). – P. 1–8. (WoS, Scopus)

3. Aung Ko Zaw, Yarovaya O.V, **Nyan Htet Lin**, Donina M.V. Synthesis and colloidal-chemical properties of manganese dioxide hydrosols synthesized in the presence of sodium thiosulfate // E3S Web of Conferences.: International Scientific and Practical Conference “Environmental Risks and Safety in Mechanical Engineering. – 2023. – Vol. 376 (01080). – P. 1–6. (Scopus)

4. Дони́на М.В., **Ньян Хтет Лин**, Буйнова Е.В., Мотузенко Н.Д., Яровая О.В. Получение каталитически активных мембран с использованием водных дисперсий наночастиц MnO_2 . // Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: тезисы докладов международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина / под ред. чл.-корр. РАН Е. В. Юртова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – С. 155-155.

5. Дони́на М. В., Яремчук М. С., Яровая О. В., **Ньян Хтет Лин**, Хейн Мьят Лвин, Ньян Линн Наинг. Синтез агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца с использованием $MnCl_2$ для получения нанесенных катализаторов. // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Санкт-Петербург. – 2019. – Т. 2а. – С. 168-168.

6. **Ньян Хтет Лин**, Дони́на М.В., Яровая О.В., Антонова А.Ю., Хейн М.Л. Характеристика и каталитическая активность мембран с нанесенном слоем MnO_2 . // Успехи в химии и химической технологии. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2019. – Т. 33. – №. 3 (213). – С. 95-97.

7. **Ньян Хтет Лин**, Дони́на М.В., Хейн Мьят Лвин, Яремчук М.С., Яровая О.В. Получение нанесенных слоев диоксида марганца на поверхности трубчатых керамических мембран. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100- летию

Урал. федерал. ун-та. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2020. – С. 41-41.

8. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Получение каталитически керамических мембран с нанесенными слоями на основе оксидов марганца и кобальта из смеси наночастиц зольей. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXXI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 90-летию со дня рожд. проф. В.М. Жуковского. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. – 2021. – С. 42

9. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Каталитические керамические мембраны с активными нанесенными слоями из смеси наночастиц оксидов кобальта и марганца. // XXXVI Международная научно-практическая конференция «EurasiaScience». – Москва: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ». – 2021. – С. 27-29.

10. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Получение нанесенных слоев на основе смеси оксидов марганца и кобальта на поверхности керамических трубчатых мембран. // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XXII Междунар. научно-практи. конф. студен. и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 125-летию со дня основ. Томс. Политехн. универ. – Томск. – 2021. Т. 2. – С. 349-350.

11. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Получение нанесенных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран с использованием смеси зольей MnO_2 и Co_3O_4 . // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XXII Междунар. научно-практи. конф. студен. и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 125-летию со дня основ. Томс. Политехн. универ. – Томск. – 2021. – Т. 2. – С. 350-351.

12. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Стабилизация и получение каталитически нанесенных слоев MnO_2 на поверхности керамических трубчатых мембран с подслоем из Co_3O_4 . // Химия: достижения и перспективы: тезисы докладов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Ростов-на Дону. – 2021. – С. 628-631.

13. **Ньян Хтет Лин**, Яровая О.В. Каталитическое разложение метиленового голубого красителя на керамических трубчатых мембранах с нанесенными слоями на основе смеси оксидов кобальта и марганца. // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: тезисы докладов V Всероссийской научной конференции (с международным участием). – Санаторий (Серебряный Плес), Костромская Область. – 2021. – С. 387-390.