

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева,
д.т.н., проф. И. В. Воротынецв



« 01 » июня 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Коллоидно-химические основы золь гель метода получения керамических мембран с нанесенными слоями оксидов марганца и кобальта» по научной специальности 1.4.10. Коллоидная химия (химические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре коллоидной химии.

В процессе подготовки диссертации Ньян Хтет Лин «27» октября 1990 года рождения, был аспирантом кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в период с 1 сентября 2017 г. по 1 сентября 2021 года, а затем с 31 сентября 2021 года по настоящее время является соискателем той же кафедры.

Документ о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении в аспирантуре) выдан ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2023 году.

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Яровая Оксана Викторовна.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Коллоидно-химические основы золь гель метода получения керамических мембран с

С - И.В. Воротынецв

нанесенными слоями оксидов марганца и кобальта» принято следующее заключение.

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 микрон на внешнюю поверхность трубчатых микрофильтрационных керамических мембран. 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. Актуальность данного 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 актуальной задачей.

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 микрофильтрационных 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 солей, аналогичного методу

нафильтровывания. 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 золь 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 «Nanotracs 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 золь MnO₂ оказывает влияние на такие характеристики нанесенных слоев, как масса, удельная поверхность, толщина и механическая прочность слоя.

2. Нанесение слоя из MnO₂ толщиной 1 мкм на подслой Co₃O₄ 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 золь, 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 золь оксидов марганца и кобальта или золь, 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 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%.

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 «UCChT-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 Sustainable 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:

1. Nyan Htet Lin. Catalytically active membranes for decomposition of organic compounds in aqueous solutions / Nyan Htet Lin, Aung Ko Zo, O.V. Yarovaya, E.V. Abaeva and V.S. Boldyrev // IOP Conference Series.: Earth and Environment Science. – 2021. – Vol. 815 (012022). – P. 1-6. (*Scopus*)
2. Nyan Htet Lin. Wastewater treatment from organic dye methylene blue on ceramic membranes with applied layers based on a mixture of manganese and cobalt oxides / Nyan Htet Lin, O.V. Yarovaya, Aung Ko Zaw // AIP Conference Proceeding.: Energy, Ecology

and Technology in Agriculture. – 2022. – Vol. 2762 (020033). – pp. 1–8. (*Scopus, Web of Science*)

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

4. Дони́на М.В. Получение каталитически активных мембран с использованием водных дисперсий наночастиц MnO_2 / М.В. Дони́на, Ньян Хтет Лин, Е.В. Буйнова, Н.Д. Мотузенко, О.В Яровая // 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. Синтез агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца с использованием $MnCl_2$ для получения нанесенных катализаторов / М. В. Дони́на, М. С. Яремчук, О. В. Яровая, Ньян Хтет Лин, Хейн Мьят Лвин, Ньян Линн Наинг // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Санкт-Петербург. – 2019. – Т. 2а. – С. 168-168.

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

7. Ньян Хтет Лин. Получение нанесенных слоев диоксида марганца на поверхности трубчатых керамических мембран / Ньян Хтет Лин, М.В. Дони́на, Хейн Мьят Лвин, М.С. Яремчук, О.В. Яровая // 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. Получение каталитически керамических мембран с

нанесенными слоями на основе оксидов марганца и кобальта из смеси наночастиц золь / Ньян Хтет Лин., О.В. Яровая // 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. 42-42.

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

10. Ньян Хтет Лин. Получение нанесенных слоев на основе смеси оксидов марганца и кобальта на поверхности керамических трубчатых мембран / Ньян Хтет Лин., О.В. Яровая // 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. Получение нанесенных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран с использованием смеси золь MnO_2 и Co_3O_4 / Ньян Хтет Лин., О.В. Яровая // 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. Стабилизация и получение каталитически нанесенных слоев MnO_2 на поверхности керамических трубчатых мембран с подслоем из Co_3O_4 / Ньян Хтет Лин., О.В. Яровая // 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. Каталитическое разложение метиленового голубого

красителя на керамических трубчатых мембранах с нанесенными слоями на основе смеси оксидов кобальта и марганца / Ньян Хтет Лин., О.В. Яровая // 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.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.10. Коллоидная химия п. 6. «Диспергирование и конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки).» и п. 20 «Роль коллоидно-химических свойств дисперсных систем в практике их применения».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Ньян Хтет Лин является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Ньян Хтет Лин; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

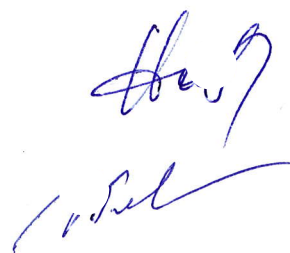
С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Коллоидно-химические основы золь-гель метода получения керамических мембран с нанесенными слоями оксидов марганца и кобальта» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры коллоидной химии состоявшемся 18 апреля 2023 года, протокол № 8. В обсуждении приняли участие: проф., д.х.н. Гаврилова Н.Н., зав. кафедрой, проф., д.х.н. Назаров В.В., доц., к.х.н., Киенская К.И., доц., к.х.н., Белова И.А.

Принимало участие в голосовании 8 человек. Результаты голосования: «За» - 8 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 8 от 18 апреля 2023 года.

Заведующий кафедрой
коллоидной химии

Секретарь заседания



В.В. Назаров

И.А. Белова