

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

На правах рукописи

Аунг Ко Зо



**Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей
диоксида марганца**

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 Российского химико-технологического университета 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
Конюхов Валерий Юрьевич
профессор кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук
Бычкова Анна Владимировна,
старший научный сотрудник Центра магнитной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» Российской академии наук

Защита диссертации состоится «13» сентября 2023 г. в 14-00 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.mustr.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 темы исследования. Золи как объекты промышленного получения и использования известны достаточно давно. Наибольшее распространение получили золи бемита, диоксидов кремния, циркония и титана, которые обладают высокой агрегативной устойчивостью. В настоящее время активно разрабатываются методики синтеза зольей оксидов и гидроксидов переходных металлов, которые представляют несомненный интерес для развития технологий катализаторов, сенсоров, оптических и магнитных материалов нового поколения. В силу химических свойств этих соединений, такие золи обладают невысокой агрегативной устойчивостью. Это не позволяет получать системы с высокой концентрацией без введения дополнительных стабилизаторов и длительной стадии концентрирования. Получение высокодисперсных порошков из таких систем экономически невыгодно, но перспективным вариантом их использования является модификация поверхности носителя с целью придания ей качественно новых свойств. В частности, это может представлять интерес для развития технологии нанесенных катализаторов, в том числе на носителях различной формы и природы. Подобные разработки сдерживаются отсутствием доступных для воспроизведения и дальнейшего масштабирования методик синтеза зольей, а также отсутствием данных об основных закономерностях использования зольей с малыми концентрациями.

Диоксид марганца является одним из широко используемых катализаторов, и разработка коллоидно-химических основ получения и использования гидрозолей диоксида марганца или его предшественников является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. В литературе приведено достаточно много методик получения наноразмерных частиц диоксида марганца. При этом отсутствует систематизация и анализ свойств подобных систем. Данные о получении гидрозолей достаточно отрывочны, в работах практически не обсуждаются вопросы агрегативной устойчивости, исследователи сосредоточены на получении материалов заданного химического состава. Это не позволяет осуществить обоснованный выбор методики синтеза и условий использования данных систем. Теоретической и методологической базой при написании данной работы послужили работы сотрудников кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, которые имеют многолетний опыт в разработке методик синтеза зольей оксидов металлов, определения их коллоидно-

химических свойств и применения подобных систем при получении материалов различного назначения. При разработке методик синтеза гидрозолей на начальном этапе были проведены эксперименты по модификации методик синтеза высокодисперсных порошков диоксида марганца, разработанная в Институте общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси (работы А.И. Иванца с соавт., 2015 г.).

Цель работы. Целью исследования является разработка способов синтеза гидрозолей диоксида марганца, пригодных для получения нанесенных каталитически активных слоев и получение комплекса данных об их основных коллоидно-химических свойствах.

Задачи работы. Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей диоксида марганца.
2. Получить комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей, включая данные об их агрегативной устойчивости.
3. С использованием синтезированных гидрозолей получить образцы катализаторов $\text{MnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и провести каталитические испытания.

Научная новизна. Разработаны оригинальные способы синтеза, позволяющие получать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (гидрозоли) MnO_2 , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Установлен характер влияния различных условий синтеза золей на размер частиц, величину pH дисперсионной среды, остаточное содержание марганца в дисперсионной среде.

Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей: установлен интервал pH дисперсионной среды, в котором золи обладают наибольшей агрегативной устойчивостью; определены знак и величина электрокинетического потенциала синтезированных систем, установлено влияние концентрации гидрозоля на величину электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции, определены максимальные концентрации гидрозолей, после достижения которых системы теряют свою агрегативную устойчивость; на основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия двух частиц золей. С использованием классической

теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных золей, и подтверждена возможность протекания адагуляции частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны способы синтеза золей диоксида марганца, позволяющие получать системы с воспроизводимыми свойствами. Определены основные коллоидно-химические свойства, необходимые для управляемого получения нанесенных катализаторов. Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО. Экспериментально подтверждено, что образцы нанесенных катализаторов $\text{MnO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляют каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах.

Методология и методы исследования. Методология разработки способов синтеза гидрозолей диоксида марганца опиралась на традиционные представления коллоидной химии о закономерностях формирования частиц методом химической конденсации. Исследования основных коллоидно-химических свойств гидрозолей проводили с использованием как традиционного, так и современного оборудования, были использованы методы атомно-абсорбционной спектроскопии, турбидиметрии, фотон-корреляционной спектроскопии, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны 4 способа синтеза гидрозолей диоксида марганца, основанные на проведении реакции перманганата калия с различными восстановителями (пероксид водорода, хлорид марганца, тиосульфат натрия, сульфит натрия), определены условия синтеза, позволяющие получать системы с максимальной агрегативной устойчивостью. Определено влияние условий синтеза на некоторые коллоидно-химические свойства золей, в частности, на остаточное содержание марганца в дисперсионной среде, величину рН дисперсионной среды, значения электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции в присутствии некоторых электролитов.
2. Определены основные коллоидно-химические свойства гидрозолей, включая размер и форму частиц, состав дисперсионной среды, знак и величина электрокинетического потенциала, пороги быстрой коагуляции, установлены

области рН, в которой гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость, на основе экспериментальных данных рассчитаны величины сложной константы Гамакера.

3. Нанесенные катализаторы, полученные с использованием синтезированных гидрозолей, проявляют каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах.

Степень достоверности результатов. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств измерений и стандартных методик проведения исследований, а также методов статистической обработки данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных 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 г.), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.); XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2019 г.), XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020 г.), VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы». (Ростов-на-Дону-2021 г.), VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы». (УФА - 2021 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня.

Личный вклад. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных по теме диссертации и определены основные задачи работы. Автор лично провел экспериментальные исследования по разработке способов синтеза, определению

коллоидно-химических свойств гидрозолей, получению образцов нанесенных катализаторов и проведению каталитических испытаний. Автор провел систематизацию и анализ полученных результатов, разработал предложения и рекомендации по наиболее эффективному применению гидрозолей, с учетом их коллоидно-химических свойств. Автор участвовал в обсуждении и интерпретации результатов экспериментов, проведенных соавторами опубликованных работ, которые посвящены получению керамических мембран с каталитически активными слоями на основе диоксида марганца с использованием разработанных автором систем.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 105 страниц, включая 57 рисунков, 8 таблиц, библиографию из 121 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

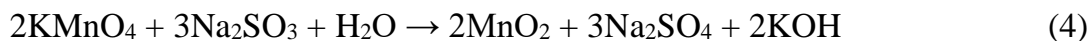
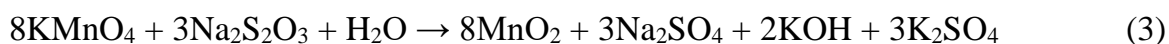
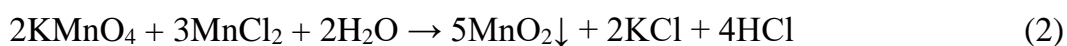
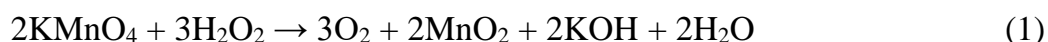
Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных. Рассмотрены области применения диоксида марганца в каталитических реакциях. Приведены основные физико-химические свойства оксида марганца и наиболее распространенные способы его получения. Рассмотрены известные на настоящий момент методики синтеза наночастиц диоксида марганца, обобщены данные о свойствах этих систем.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых систем. Все используемые в работе реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «мед.», поэтому дополнительной очистке не подвергались. Концентрацию исходных растворов определяли классическими методами титрования, остаточное содержание марганца в дисперсионной среде определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, размер и форму частиц определяли на основании анализа микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega, также размер частиц определяли методом динамического светорассеяния с использованием лазерного анализатора Nanotrac ULTRA в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Спектры поглощения водных растворов получали на

приборе марки LEKI SS2 110UV. Измерение дзета-потенциала проводили на приборе PHOTOCOR Compact-Z. Исследование агрегативной устойчивости золей осуществляли турбидиметрическим методом. Фазовый состав образцов определяли с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Микрофотографии носителей и нанесенных катализаторов получали с помощью сканирующего микроскопа «JEOL JSM-6480LV» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t фирмы «Micromeritics» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Каталитическую активность образцов в реакциях разложения пероксида водорода и красителя метиленового голубого в присутствии пероксида водорода проводили в реакторе периодического действия при атмосферном давлении и температуре 25 °С. Концентрацию пероксида водорода в растворах определяли перманганатометрическим титрованием, концентрацию метиленового синего определяли спектрофотометрическим методом.

В третьей главе приведены результаты исследований, направленных на установление условий, позволяющих синтезировать гидрозоль диоксида марганца, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение времени, достаточного для получения нанесенных катализаторов. На основании литературных данных в качестве источника марганца был выбран перманганат калия. В качестве восстановителя использовали четыре разных реагента: пероксид водорода, хлорид марганца, тиосульфат натрия и сульфит натрия:



Для каждого восстановителя экспериментально были определены порядок добавления реагентов, диапазон мольных соотношений и время синтеза, необходимые для получения агрегативно устойчивых систем. Выявлены ограничения по максимально возможным концентрациям дисперсной фазы. Установлено, что изменение мольного соотношения влияет на величину рН дисперсионной среды, что оказывает существенное влияние на агрегативную устойчивость золей.

Синтез каждой из систем имеет свои особенности (см. таблицу 1). Экспериментально было установлено, что при использовании пероксида водорода необходим существенный избыток восстановителя для обеспечения полного перехода перманганата калия в диоксид марганца. Это связано с тем, что диоксид марганца является катализатором разложения пероксида водорода. При этом возможно достичь концентрации гидрозоля 0,3 % масс. При дальнейшем увеличении рН дисперсионной среды возрастает выше 12,5 единиц, что приводит к потере агрегативной устойчивости гидрозоля. При использовании хлорида марганца диапазон мольных соотношений реагентов, в которых гидрозоли сохраняют свою агрегативную устойчивость, гораздо уже. За счет выделения соляной кислоты рН дисперсионной среды лежит в слабокислой области. При использовании в качестве восстановителей тиосульфата натрия или сульфита натрия агрегативно устойчивые системы образуются только при стехиометрическом соотношении реагентов, причем рН дисперсионной среды в случае тиосульфата натрия лежит в слабокислой области, тогда как в случае сульфита натрия – в щелочной. Агрегативная устойчивость данных систем невелика, что в случае использования хлорида марганца и тиосульфата натрия может быть объяснено близостью к изоэлектрической точке (для $\alpha\text{-MnO}_2$ ИЭТ = 3,0-5,4). Системы, полученные с использованием сульфита натрия теряют агрегативную устойчивость в течение нескольких дней, и их концентрация крайне невелика.

На основании данных о остаточном содержании марганца в дисперсионной среде, величине и знаке электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы, рН дисперсионной среды свежеприготовленных гидрозолей и анализе времени сохранения агрегативной устойчивости были выбраны оптимальные условия синтеза гидрозолей при использовании каждого из восстановителей (см. таблицу 2).

После того, как были выбраны условия синтеза, для всех золей были определены размеры частиц несколькими методами. На рисунке 1 приведены микрофотографии частиц дисперсной фазы гидрозолей, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Для всех частиц характерна округлая форма, в таблице 3 приведены наивероятнейшие диаметры, полученные статистической обработкой данных о размере 200 частиц. В таблице 3 также приведены данные о размерах частиц дисперсной фазы, полученные на лазерном анализаторе Nanotrac ULTRA, непосредственно в реакционном объеме, через 10 минут после начала синтеза.

Таблица 1 - Условия синтеза гидрозолей диоксида марганца, при которых системы агрегативно устойчивы.

Условия синтеза, при которых гидрозоль агрегативно устойчив / свойства	Восстановитель			
	H ₂ O ₂	MnCl ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃
Диапазон мольных соотношений [восстановитель]:[KMnO ₄], моль/моль	5,2-5,8	0,3-0,7	0,4	1,5
Максимально возможная суммарная концентрация гидрозоль в пересчете на [MnO ₂], % масс.	0,3	0,02	0,03	0,01
Диапазон величин pH свежеприготовленных золь	11,3-12,3	2,2-3,2	5,1-5,9	11,1-11,8
Время сохранения агрегативной устойчивости	месяцы	недели	дни	часы

Таблица 2 - Выбранные условия синтеза и некоторые свойства гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием различных восстановителей.

Условия синтеза / свойства	Восстановитель			
	H ₂ O ₂	MnCl ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃
Мольное соотношение [восстановитель]:[KMnO ₄], моль/моль	5,6	0,6	0,4	1,5
Суммарная концентрация гидрозоль в пересчете на [MnO ₂], % масс.	0,1	0,01	0,03	0,01
pH свежеприготовленного золь	11,3±0,2	2,9±0,1	5,6±0,1	11,5±0,1
Содержание Mn в дисперсионной среде, ммоль/л	0,85	0,03	3,00	0,10
Электрокинетический потенциал, мВ	-(21±2)	-(15±2)	-(22±2)	-(10±2)

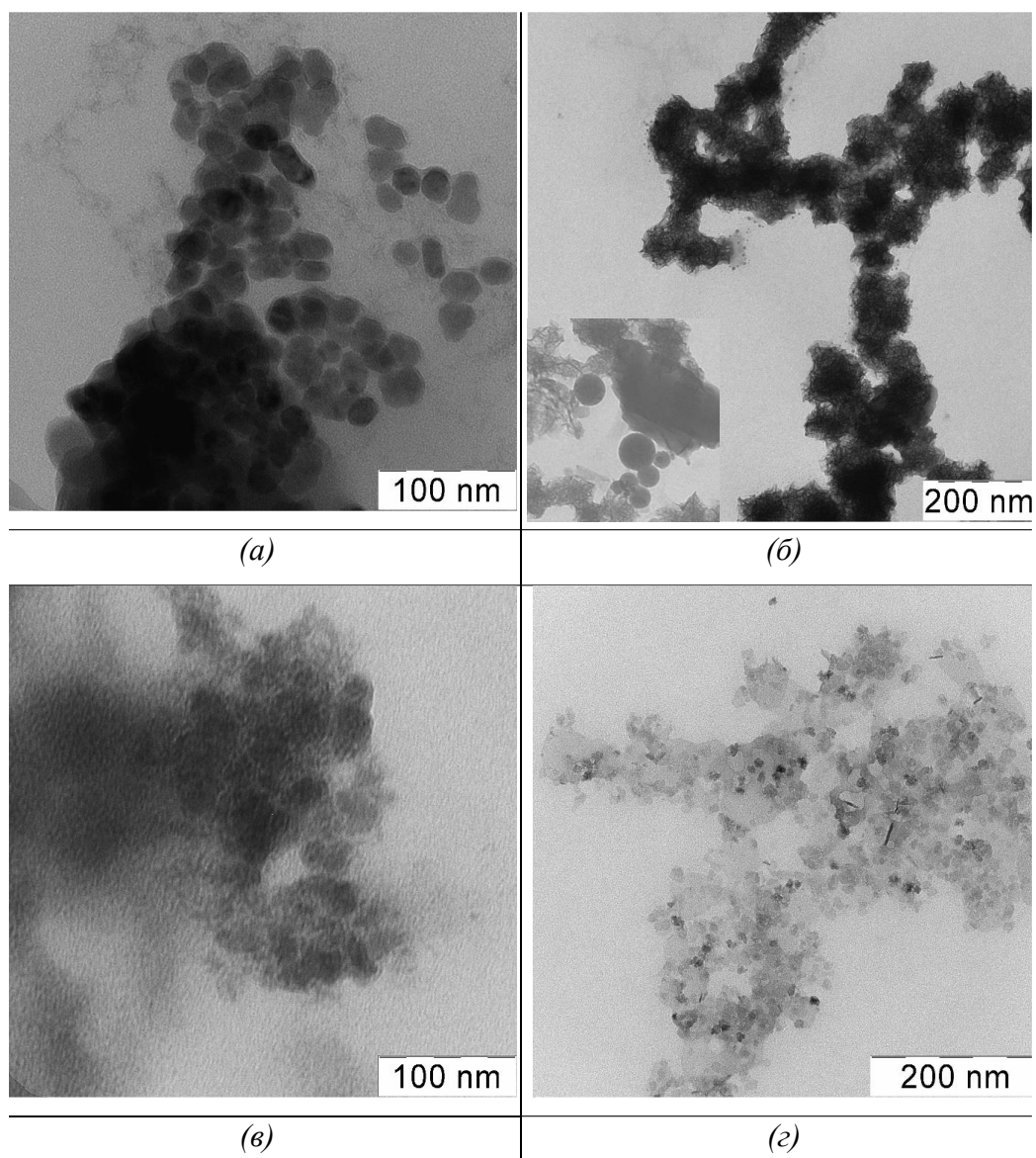


Рисунок 1 – Микрофотографии частиц дисперсной фазы золей, синтезированных с использованием (а) H_2O_2 ; (б) MnCl_2 ; (в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; (г) Na_2SO_3

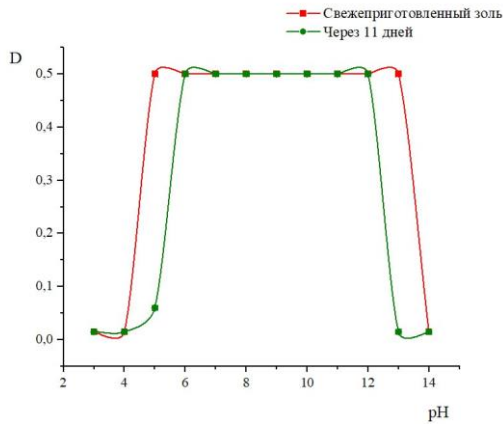
Таблица 3 – Размеры частиц дисперсной фазы, определенные различными методами

Восстановитель	Nanotrac ULTRA (в реакционном объеме, после окончания синтеза)		ТЕМ (через 4 часа после синтеза)	
	Диаметры частиц, нм	Наивероятней- ший диаметр частиц, нм	Диаметры частиц, нм	Наивероятней- ший диаметр частиц, нм
H_2O_2	20-70	30	16-40	22
MnCl_2	30-70	40	30-86	51
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15-40	15	16-40	22
Na_2SO_3	15-40	20	8-28	15

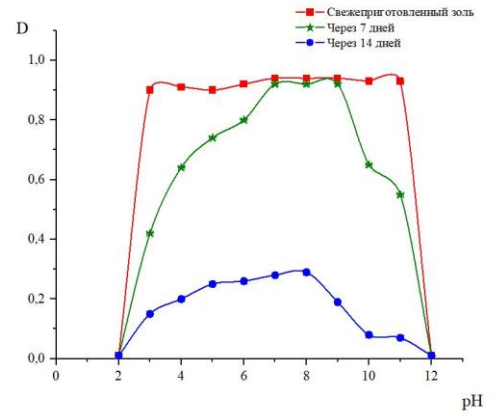
На следующем этапе работы турбидиметрическим методом были определены диапазоны величин рН дисперсионной среды, в которых синтезированные системы сохраняют свою агрегативную устойчивость (рисунок 2). Вид всех представленных зависимостей аналогичен – диапазон величин рН дисперсионной среды, в котором гидрозоль сохраняет свою агрегативную устойчивость, соответствует интервалу рН, в котором оптическая плотность постоянна. При выходе за границы этого диапазона в системах либо начинается медленная коагуляция, которая соответствует увеличению оптической плотности, либо быстрая коагуляция, которая приводит к формированию осадка и существенному снижению оптической плотности. Свежеприготовленные гидрозоль сохраняют свою агрегативную устойчивость в достаточно широком диапазоне величин рН, за исключением гидрозоля, полученного с использованием Na_2SO_3 . С течением времени этот диапазон сужается. При этом гидрозоль, синтезированные с использованием H_2O_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ обладают большей агрегативной устойчивостью – диапазон величин рН сужается незначительно и сохраняется в течение длительного времени (при использовании H_2O_2 изменения наблюдаются через 11 суток выдержки и в дальнейшем диапазон величин рН остается постоянным).

Были получены зависимости электрокинетического потенциала от величины рН дисперсионной среды в области агрегативной устойчивости исследуемых систем (рисунок 3). Экспериментально было установлено, что частицы заряжены отрицательно, величина электрокинетического потенциала невелика и ее максимальные абсолютные значения, рассчитанные по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, не превышают 20 мВ.

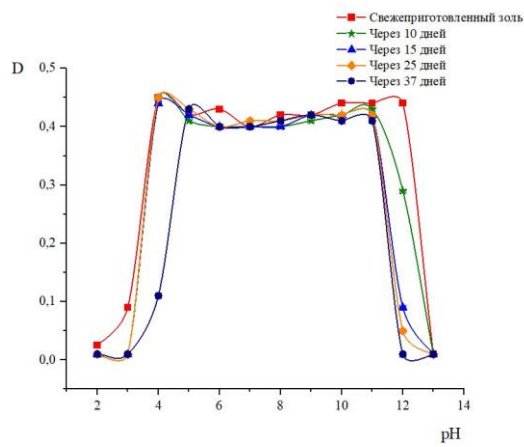
Для гидрозоля, синтезированного с использованием H_2O_2 , с начальной величиной рН 11,5, уход в нейтральную область приводит к увеличению электрокинетического потенциала по модулю, и максимальные значения соответствуют области рН от 8 до 5 единиц. Для гидрозоля, синтезированного с использованием MnCl_2 , с начальной величиной рН 3,0 с уходом в щелочную область электрокинетический потенциал так же увеличивается по модулю, но максимальные значения соответствуют области рН от 7 до 11 единиц. Такой же области рН, от 7 до 11 единиц, соответствуют максимальные по модулю значения электрокинетического потенциала частиц гидрозоля, синтезированного с использованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (рН дисперсионной среды исходного гидрозоля составляет 5,5 единиц).



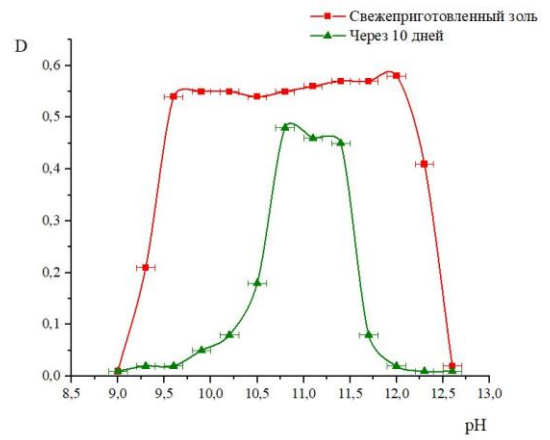
а



б



в



г

Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности от величины pH дисперсионной среды золей, синтезированных с использованием: а. H_2O_2 , б. MnCl_2 , в. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г. Na_2SO_3

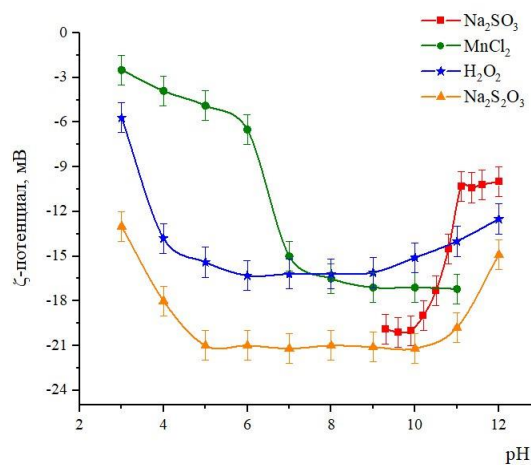


Рисунок 3 - Зависимости электрокинетического потенциала от величины pH дисперсионной среды золей, синтезированных с использованием: H_2O_2 , MnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3

В отличие от остальных систем, для гидрозоля, синтезированного с использованием в качестве восстановителя Na_2SO_3 , характерна очень узкая область рН, в которой он сохраняет свою агрегативную устойчивость – от 9,5 до 12 единиц рН. Следует отметить, что при подкислении свежеприготовленного гидрозоля с рН 11,5 электрокинетический потенциал увеличивается по модулю, но выделить четкую область, соответствующую повышению агрегативной устойчивости не удалось. Таким образом, устойчивость систем в нейтральной и слабощелочной области может быть объяснена удалением от значений изоэлектрической точки, а снижение устойчивости при приближении к слабокислой области – приближением к изоэлектрической точке.

Для понимания ограничений по агрегативной устойчивости гидрозолей при повышении их концентрации, представляло интерес выяснить, индифферентными или неиндифферентными являются накапливающиеся в дисперсионной среде электролиты. Значения порогов быстрой коагуляции, определенные турбидиметрическим методом, приведены в таблице 4. Было установлено, что пороги быстрой коагуляции в присутствии этих электролитов слабо зависят от концентрации дисперсной фазы гидрозолей, что характерно для индифферентных электролитов.

На следующем этапе были получены зависимости порогов быстрой коагуляции в присутствии тех же электролитов в зависимости от величины рН дисперсионной среды (рисунок 4). Изменение порогов быстрой коагуляции хорошо коррелирует с данными о влиянии рН на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость.

В таблице 4 приведены данные об основных коллоидно-химических свойствах полученных систем. Полученные результаты позволяют предположить, что агрегативная устойчивость систем определяется в основном электростатическим фактором. При этом в присутствии различных восстановителей возможно формирование частиц с различной степенью закристаллизованности, что может оказывать влияние на свойства поверхности частиц дисперсной фазы. Для сопоставления свойств поверхности с применением классической теории ДЛФО была рассчитана сложная константа Гамакера для всех исследованных систем. Экспериментальные данные, использованные для расчета и сами значения приведены в таблице 4. Было установлено, что значения сложной константы Гамакера различаются в зависимости от используемого восстановителя.

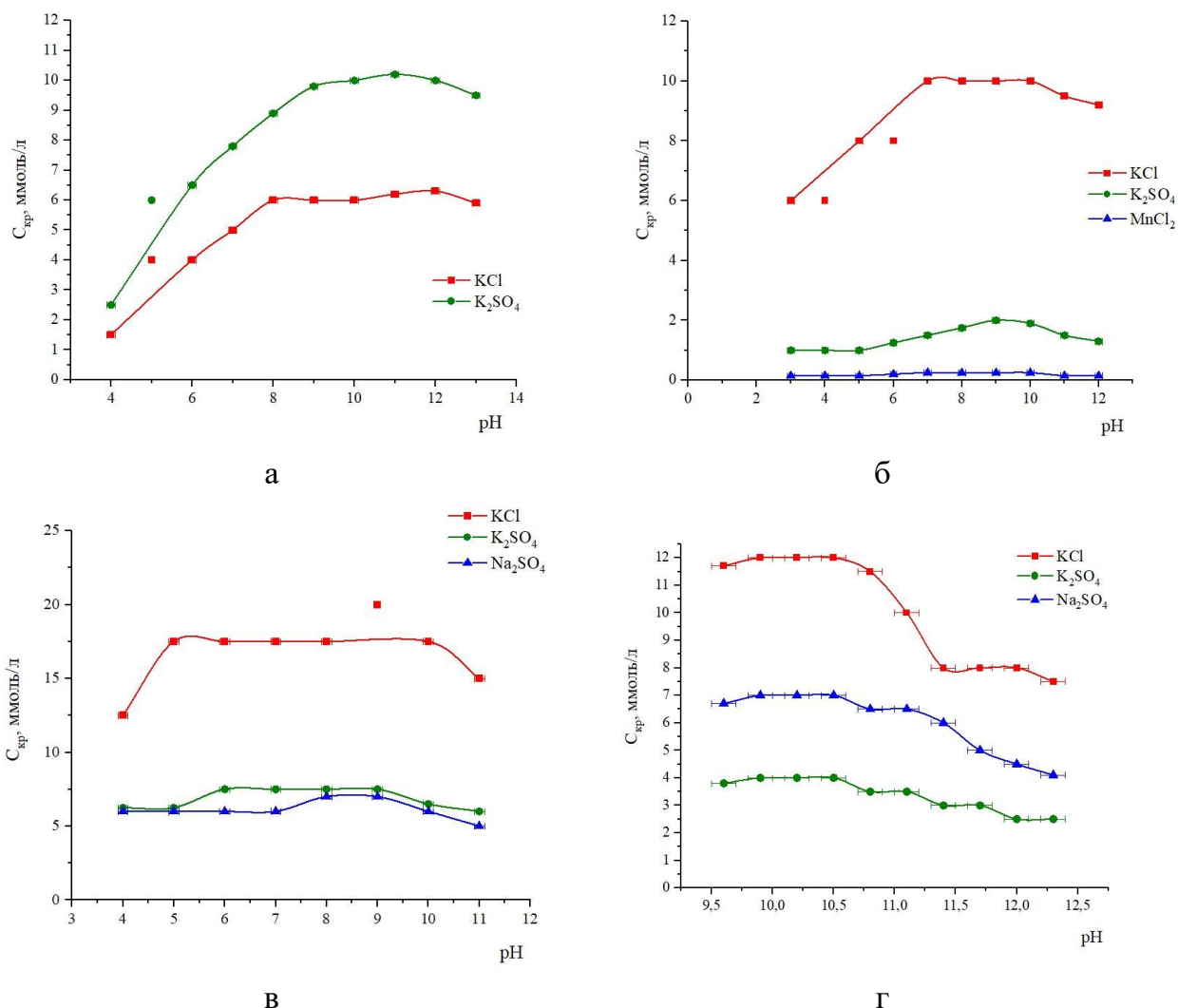


Рисунок 4 - Зависимость величины критической концентрации коагуляции золя в присутствии разных электролитов от величины pH дисперсионной среды а. H_2O_2 , б. $MnCl_2$, в. $Na_2S_2O_3$, г. Na_2SO_3

Были рассчитаны зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия между частицами синтезированных гидрозолей. Установлено, что потенциальный барьер крайне невелик, и не превышает $3kT$. Таким образом, сохранение агрегативной устойчивости гидрозолей в течение нескольких месяцев может объясняться наличием кинетических факторов, что возможно в системах с низкой частичной концентрацией.

Невысокая агрегативная устойчивость является негативным фактором при длительном хранении гидрозолей, но она имеет свое положительное значение при формировании нанесенных слоев на поверхности инертного носителя. При использовании носителя на основе $\alpha-Al_2O_3$ можно предполагать наличие гетероадагуляции, а в дальнейшем гомоадагуляции частиц диоксида марганца на поверхности. Для получения нанесенных катализаторов использовали макропористый

носитель, фракцию от 2 до 2,5 мм, с удельной поверхностью 0,28 м²/г. Носитель приводили в контакт с гидрозолем на 1 час, затем извлекали, удаляли излишки золя, сушили при температуре 90 °С в течение 2 часов. и подвергали термообработке при 400 °С в течение 1 часа.

Таблица 4 - Основные коллоидно-химические свойства гидрозолей

Используемый восстановитель	H ₂ O ₂	MnCl ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃	
Максимальная концентрация, % масс.	0,30	0,02	0,03	0,008	
pH исходного золя	12,3	2,6	5,5	10,6	
ζ-потенциал частиц, мВ	-15	-15	-22	-12	
Область pH, в которой золь сохраняет агрегативную устойчивость	5-13	3-11	4-12	10-12	
Порог быстрой коагуляции для указанных электролитов, ммоль/л	K ₂ SO ₄	11,0	1,5	17,5	3,0
	KCl	5,0	6,0	7,5	10,0
	MnCl ₂	-	0,25	-	-
	Na ₂ SO ₄	-	-	6,0	6,0
Сложная константа Гамакера, 10 ⁻²⁰ , Дж	1,25	1,75	2,80	1,40	
Суммарная ионная сила (золь + порог быстрой коагуляции), моль/м ³	16,8	8,9	19,0	11,2	
Размер частиц, нм	30	40	20	15	
Время с момента синтеза до образования осадка	6-7 месяцев	1-2 неделя	1-2 месяца	1-2 неделя	

Полученные катализаторы были испытаны в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Начальная концентрация красителя составляла 1,2 мг/л, пероксид водорода добавляли в пятикратном мольном избытке, содержание MnO₂ составляло 0,2 мг на 1 л реакционной смеси. Эксперимент проводили в реакторе периодического действия при комнатной температуре и атмосферном давлении. Контроль процесса вели по изменению оптической плотности раствора (рисунок 5).

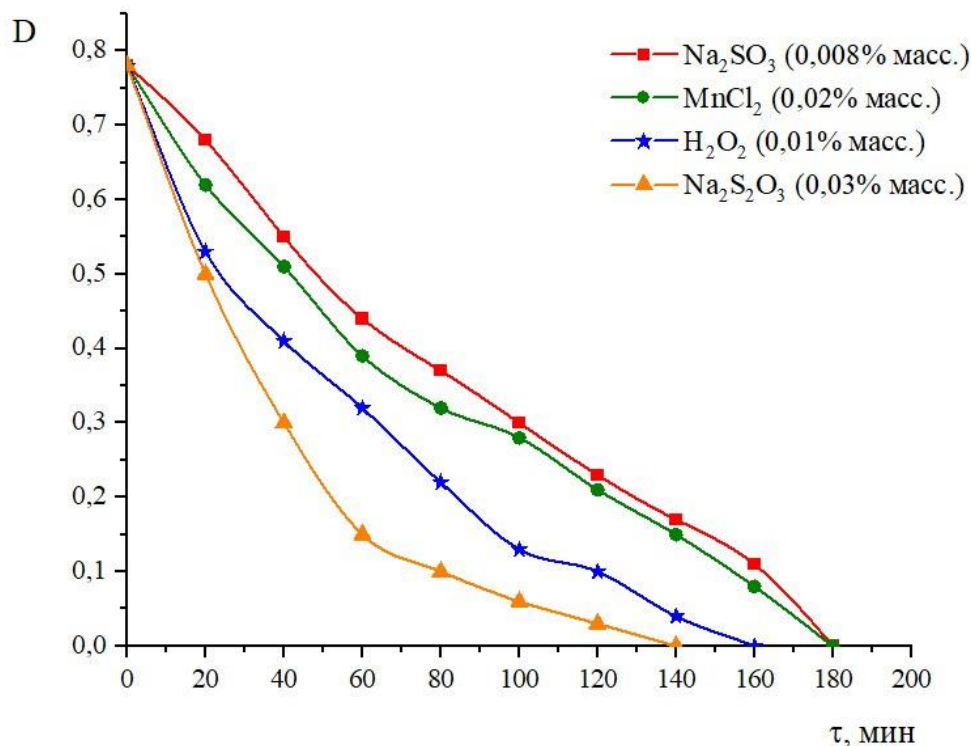


Рисунок 5 – Изменение оптической плотности растворов красителя метиленового синего в присутствии нанесенных катализаторов

Было установлено, что присутствие носителя без нанесенного слоя в аналогичных условиях не оказывает положительного влияния на разложение красителя (оптическая плотность практически не изменяется в течение нескольких часов), тогда как полученные образцы проявляют достаточно высокую каталитическую активность в рассмотренной реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны 4 способа синтеза гидрозолей диоксида марганца, основанные на проведении реакции перманганата калия с различными восстановителями (пероксид водорода, хлорид марганца, тиосульфат натрия, сульфит натрия), определены условия синтеза, позволяющие получать системы с максимальной агрегативной устойчивостью. Определено влияние условий синтеза на некоторые коллоидно-химические свойства золь, в частности, на остаточное содержание марганца в дисперсионной среде, величину рН дисперсионной среды, значения электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции в присутствии некоторых электролитов.

2. Установлено, что методом химической конденсации можно получить гидрозоли диоксида марганца с размером частиц 20-50 нм, максимальной концентрацией 0,01-0,3% масс., и временем сохранения агрегативной устойчивости от нескольких месяцев, до нескольких дней, в зависимости от выбранного восстановителя.

3. Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных гидрозолей: установлен интервал рН дисперсионной среды, в котором золи обладают наибольшей агрегативной устойчивостью; определены знак и величина электрокинетического потенциала синтезированных систем, установлено влияние концентрации гидрозоля на величину электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции, определены максимальные концентрации гидрозолей, после достижения которых системы теряют свою агрегативную устойчивость; на основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия двух частиц золь, которые составили от $1,25 \cdot 10^{-20}$ до $2,80 \cdot 10^{-20}$ Дж. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных золь.

4. Нанесенные катализаторы, полученные с использованием синтезированных гидрозолей, проявляют высокую каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

В работе разработаны 4 способа синтеза гидрозолей диоксида марганца, основанные на проведении реакции перманганата калия с различными восстановителями (пероксид водорода, хлорид марганца, тиосульфат натрия, сульфит натрия), каждый из которых имеет индивидуальные особенности, которые необходимо учитывать при практическом использовании гидрозолей.

Рекомендуется провести работы по уточнению строения двойного электрического слоя на поверхности частиц дисперсной фазы. Рекомендуется более детально рассмотреть характеристики нанесенных катализаторов, полученных с использованием различных систем, и провести оценку и сопоставление их каталитической активности в реакциях жидкофазного разложения органических соединений.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Дони́на М.В., Яремчук М.С., Аунг Ко Зо, Бондарева Г.М., Яровая О.В. Синтез водных дисперсий наночастиц MnO_2 для получения каталитически активных мембран// Тезисы докладов международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. С. 156.
2. Аунг Ко Зо, Дони́на М.В., Яровая О.В., Яремчук М.С., Ньян Лин Наинг. Получение агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца и исследование их агрегативной устойчивости. // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.-2019. Санкт Петербург.
3. Дони́на М.В., Яремчук М.С., Яровая О.В., Аунг Ко Зо, Ньян Линн Наинг. Синтез агрегативно устойчивых дисперсий диоксида марганца и их основные коллоидно-химические свойства. Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 3 (213). С. 89-91.
4. Аунг Ко Зо, Дони́на М.В., Ньян Линн Наинг, Яремчук М.С., Яровая О.В. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием тиосульфата натрия// XXX Российскую молодёжную научную конференцию с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященную 100-летию Уральского федерального университета. – 2020. С. 27.
5. Аунг Ко Зо, Яровая О.В, Дони́на М.В, Ньян Линн Наинг. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием пероксида водорода//VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы». - 2021. Ростов-на-Дону. С. 478-480.
6. Аунг Ко Зо, Яровая О.В., Дони́на М.В., Ньян Линн Наинг. Влияние некоторых факторов на устойчивость гидрозолей MnO_2 // VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика процессов химической технологии», посвящена 100-летию профессора УГНТУ Б.К. Марушкина. С. 293.
7. Аунг Ко Зо, Яровая О.В., Дони́на М.В., Ньян Линн Наинг. Получение гидрозоля диоксида марганца и исследование его коллоидных свойств// VI Международная научно-практическая конференция «Теория и практика процессов химической технологии», посвящена 100-летию профессора УГНТУ Б.К. Марушкина. С-292.
8. 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*) (вклад Аунг Ко Зо составляет 30%)

9. 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). – P. 1–8. (*Scopus, Web of Science*) (вклад Аунг Ко Зо составляет 30%)

10. Aung Ko Zaw. Synthesis and colloidal-chemical properties of manganese dioxide hydrosols synthesized in the presence of sodium thiosulfate / Aung Ko Zaw, O.V. 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). – P. 1–6. (*Scopus*) (вклад Аунг Ко Зо составляет 70%)