

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 20/22
решение диссертационного совета
от 13 сентября 2023 г. протокол № 5

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Аунг Ко Зо, представившему диссертационную работу на тему «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца» по научной специальности 1.4.10 Коллоидная химия, принята к защите 27 июля 2023 года, протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человека приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 532 А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Аунг Ко Зо 1991 года рождения. В 2017 году окончил магистратуру Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, кафедру химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, диплом серия 107718 номер 0622103.

В 2017-2021 году обучался в аспирантуре на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Яровая Оксана Викторовна.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.10 (02.00.11) Коллоидная химия выполнена на кафедре коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца» утверждена на заседании Ученого совета (протокол от «22» сентября 2017 года №1). Научный руководитель доцент кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, кандидат химических наук Яровая Оксана Викторовна.

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 радиозологии 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 имени Н.М. Эмануэля» Российской академии наук.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 10 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, из них 3 – индексируемых в Scopus/Web of Science.

Опубликованные работы общим объемом 31 страница полностью отражают результаты, полученные в диссертации.

Опубликовано 7 научных работ на российских и международных конференциях.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет от 40 до 70 %, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, написании работ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Aung Ko Zo, 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. – 2023. – Vol. 376, № 01080. – P. 1-6. (Scopus).

2. Nyan Htet Lin, Aung Ko Zo, Yarovaya O.V., Abaeva E.A., Boldyrev V.S. Catalytically active membranes for decomposition of organic compounds in aqueous solutions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 815, № 1. – P. 012022-012022. (Scopus).

3. Nyan Htet Lin, Yarovaya O.V., 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 // International Scientific and Practical Conference "Energy, Ecology and Technology in Agriculture" (EEA2022). – 2022. – Т. 2762. – P. 020033. (Scopus).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Официального оппонента, доктора химических наук, члена-корреспондента Национальной академии наук Беларуси Иванца Андрея Ивановича,** ведущего научного сотрудника лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. Анализ данных литературного обзора свидетельствует о существенном влиянии модификации диоксида марганца на структуру и каталитические свойства материалов на их основе. Вместе с тем, в диссертационной работе не приведены результаты фазового состава полученных гидрозолей и нанесенных катализаторов на их основе.

2. Известно, что при каталитическом окислении метиленового синего образуются токсичные побочные продукты. В связи с чем, эффективность полученных катализаторов следовало бы дополнительно подтвердить данными анализа общего органического углерода.

3. В процессе использования катализатора протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате которых оксидный слой может растворяться и приводить к снижению каталитической активности нанесенных катализаторов. Данные исследования имеют значения для более детального практического обоснования применения полученных материалов.

4. Не совсем ясно, почему в автореферате на рис. 3а-в, 4а-в не приведены погрешности, в то время как на рис. 3г, 4г они представлены.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности результатов диссертационной работы Аунг Ко Зо.

В заключении указано, что диссертационная работа Аунг Ко Зо на тему: «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца», представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые на защиту, и вносит значительный вклад в коллоидную химию золь-гелей оксидов переходных металлов и золь-гель технологию. Диссертация удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (п. 9), утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября

2013 г. №842, а ее автор Аунг Ко Зо заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

2. **Официального оппонента, доктора химических наук, профессора Конюхова Валерия Юрьевича**, профессора кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. На рис. 3.40 приведена зависимость оптической плотности раствора метиленового синего от времени его окисления (применяли дроблёные гранулы Al_2O_3 с нанесенным слоем оксида марганца). Видно, что экспериментальные точки в указанных координатах для Na_2SO_3 и $MnCl_2$ ложатся вдоль прямых (некое подобие экспоненты наблюдается лишь при использовании $Na_2S_2O_3$). Такая линейная зависимость характерна для кинетики нулевого порядка.

Далее в работе сообщается: «из литературных источников известно, что для разложения водного метиленового синего красителя характерно протекание реакции по кинетике реакции первого порядка». Сделана попытка это проверить: «...кинетические зависимости ...обработали в координатах реакции первого порядка». Т.е. на рис. 3.42 должны быть координаты $\ln D$ от t , но на нем по-прежнему нанесены координаты D от t , при этом через точки сделана попытка провести прямые. Понятно, что точки вдоль них не ложатся, да еще и пересекают ось ординат при разных значениях D (исходная плотность одинакова для всех растворов и определяется начальной концентрацией красителя 1,2 мг/л).

2. Следующее замечание также касается рисунков 3.40 и 3.41. В работе не сделана попытка как-то обосновать кинетику реакции, понять почему получается тот или иной порядок реакции по компонентам? Авторам следовало рассчитать константы скоростей реакции и сравнить их для различных реагентов, т.е. иметь количественные характеристики кинетики реакций.

3. В работе получали золи MnO_2 , используя $KMnO_4$ и различные реагенты (всего 4). В результате реакций получались KOH (ионы OH^- щелочная среда) – при использовании H_2O_2 , $Na_2S_2O_3$ или Na_2SO_3 . При использовании $MnCl_2$ получалась HCl (ионы H_3O^+ кислая среда). Было установлено, что во всех случаях ζ -потенциал зольей был всегда отрицательным и лишь ограниченно изменялся при сильном изменении pH растворов и мольного соотношения реагентов. Это странно, учитывая образование ионов OH^- и H_3O^+ разного знака с аномально сильной адсорбционной способностью. По крайней мере, не сделана попытка объяснить это теоретически. Приведена лишь схема на стр. 78 (из литературы), и то объясняющая влияние pH на заряд поверхности диоксида марганца для случая растворов индифферентного электролита (нитрата лития), в отсутствие неиндифферентных электролитов. Да и в самой приведенной схеме не сходится баланс зарядов.

4. На рисунке 3.2. приведены типичные зависимости объема выделившегося кислорода (при использовании H_2O_2) от времени при различных мольных соотношениях компонентов. При этом автор утверждает, что максимальное время синтеза составило 24 минуты (это 1440 с). Из рисунка же видно, что все кривые (для различных соотношений $[H_2O_2]:[KMnO_4]$) выходят на «плато», т.е. на независимость уже при ~ 800 с (13 мин). К тому же соотношения концентраций реагентов на рисунке указано некорректно (1:5,1 и т.д.).

5. На рис. 3.3 приведена зависимость электропроводности дисперсионной среды к от времени проведения реакции для зольей, синтезированных с различным мольным

соотношением $[H_2O_2]:[KMnO_4]$. Наблюдается просто катастрофический разброс значений к: от 800 до 1150 мкСм/см (чего быть не должно, так как электропроводность здесь определяют образующиеся в ходе реакции ионы OH^-). При этом некоторые кривые вместо увеличения к со временем (образуются ионы с аномальной высокой подвижностью OH^-) идут вниз. Для чего нужно было проводить такие неинформативные исследования?

6. На рис. 3.15 приведены данные, что pH растворов < 7 . Это не понятно, так как в ходе реакции образуется КОН. Далее на рис. 3.19 приведены уже ожидаемые $pH > 11.0$

7. Имеются замечания и по оформлению работы. На многих рисунках нет нужных пояснений. Например, на рис.1.1 приведены три частицы (точки - кругляшки разного размера), но нет пояснения, что есть что. Из рис.1.2 не понятно, какая из фотографий обозначена буквами а, какая с. В разных разделах работы концентрация Мп в растворах приводится то в % масс., то в моль/л – трудно сравнивать результаты исследований.

Однако указанные замечания не снижают научной и практической ценности исследования проведенного Аунг Ко Зо.

В заключении указано, что данная диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Диссертационная работа удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» (п. 9), утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, Аунг Ко Зо, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – «Коллоидная химия».

3. Официального оппонента, кандидата химических наук Бычковой Анны Владимировны, старшего научного сотрудника Центра магнитной спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля» Российской академии наук.

Отзыв положительный, в отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие замечания:

1. В диссертации указано, что диоксид марганца существует в виде различных полиморфных форм, таких как α -, β -, γ -, ϵ - и δ -модификации. Однако в результатах диссертации не дано акцента на конкретные полученные при синтезе формы (на стр. 78 при обсуждении результатов дана таблица «Значения изоэлектрической точки для частиц диоксида марганца», включающая разные формы, а в автореферате на стр. 7 в подобном контексте приведена ИЭТ только для α - MnO_2).

2. Поскольку при перечислении новизны автор диссертации указывает, что «Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО» (стр. 6), следовало более четко провести соответствующие описания в главе, посвященной результатам исследования.

3. В диссертации представлены результаты не всех методов, описанных в качестве примененных к объектам исследования в главе 2. Так, например, отсутствуют данные сканирующей электронной микроскопии, термического и рентгенофазового анализов, определения удельной поверхности нанесенного слоя.

4. В уравнениях реакций получения диоксида марганца (стр. 41 диссертации) наличие значка о выпадении осадка не коррелирует с длительностью интервалов

агрегативной устойчивости систем и их наноразмерами и нуждается в дополнительном пояснении.

5. В раздел 3.4 «Сопоставление разработанных методик синтеза гидрозолей MnO_2 » (стр. 66 диссертации) было бы целесообразно включить материал о том, что нового в каждой из методик создано диссертантом по сравнению с современным научным уровнем.

6. При представлении ряда данных, в том числе, об агрегативной устойчивости, отсутствует информация о погрешностях измерений и количестве повторов эксперимента, что напрямую связано с воспроизводимостью данных и возможностью сравнивать данные, представленные на различных рисунках и для различных систем.

7. На рис. 5 на стр. 15 автореферата, а также в диссертации на рис. 3.40 на стр. 88 указаны массовые проценты рядом с наименованиями компонентов реакций получения частиц диоксида марганца. Как они связаны с конечными характеристиками образцов нанесенных катализаторов?

8. Согласно автореферату, все используемые в работе реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «мед.» (стр. 5), тогда как в диссертации в разделе «Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов» (стр. 40) – не во всех случаях приведена квалификация реактивов. Имеет место использование неконкретных формулировок, например, «более длительное время» (стр. 62 диссертации).

9. Присутствуют некоторые неточности технического характера, например, даются ссылки на рисунки с номерами, которых нет в диссертации (из контекста понятно, что они есть в диссертации, но имеют другие номера); есть повторы номеров рисунков (рисунок 3.34); в автореферате один и тот же краситель называется метиленовым синим и метиленовым голубым; одновременное использование в диссертации английских и русских аббревиатур одних и тех же методов (ПЭМ и ТЕМ; СЭМ и SEM). На стр. 60 диссертации нет соответствия массовой концентрации в тексте и на рисунке (0,2 % масс. и 0,02 % масс. соответственно).

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы Аунга Ко Зо, являющейся примером разносторонней коллоидно-химической характеристики частиц диоксида марганца для дальнейшего получения нанесенных катализаторов.

В заключении указано, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. В диссертационной работе Аунга Ко Зо решена научная проблема, имеющая важное значение для современной коллоидной химии. Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» (пп. 9 – 14), утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, которые предъявляются к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Аунг Ко Зо, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – коллоидная химия.

4. Кандидата технических наук, руководителя научно-исследовательского направления ООО «Тион Инжиниринг» **Фарносовой Елены Николаевны**.

В отзыве на автореферат отмечен большой объём экспериментов, проведенных

соискателем, обоснованность методик их проведения и современность использованного аналитического оборудования. Отзыв положительный.

В качестве замечания отмечено.

1. На основании автореферата рецензенту не совсем ясны области оптимального применения каждого из синтезированных гидрозолей.

2. Желательно наличие технико-экономической оценки синтеза каждого типа гидрозолей.

3. По мнению рецензента, выводы к работе сформулированы не вполне корректно. Они, скорее, отражают перечень выполненных задач, чем выводы, сформулированные на основе полученных данных.

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия.

5. Кандидата химических наук, руководителя отдела химических и токсикологических исследований Испытательного лабораторного центра ФГБНУ НИИ Медицины труда имени академика Н.Ф. Измерова **Фанасюткиной Инессы Евгеньевны.**

В отзыве на автореферат отмечена большая экспериментальная работа, практическая и научная важность работы. Отзыв положительный.

В качестве замечания отмечено, что из текста осталось непонятным:

1. Почему автор не сделал предположений о строении двойного электрического слоя на поверхности частиц?

2. Почему автор не рассчитал энергию взаимодействия частиц золь с поверхностью исследуемых носителей?

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия.

6. Кандидата технических наук, доцента кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» **Блинова Андрея Владимировича.**

В отзыве на автореферат отмечены современные высокотехнологичные методы исследования. Отзыв положительный.

Замечания и вопросы по работе:

1. Хотелось бы попросить автора уточнить, по какому принципу осуществлялся подбор восстановителей при синтезе гидрозолей диоксида марганца?;

2. На рисунке 1(б) в автореферате на микрофотографии имеется вставка в левом нижнем углу, хотелось бы уточнить, что это за вставка, и какой она несет смысл?;

3. В таблице 2 автореферата при использовании в качестве восстановителя тиосульфата натрия активная кислотность среды составляет 5,6 единиц, хотя тиосульфат натрия образован слабой кислотой и сильным основанием. Объясните полученный результат?;

4. На рисунке 2 автореферата представлен график зависимости оптической плотности от величины рН. На графике рисунка 2 (г) введены погрешности по оси X, то есть по величине рН, однако ни на одном из остальных графиков зависимостей их нет, рекомендуется привести погрешности для остальных точек графиков. Аналогично и на рисунке 4;

5. Не рассматривалось ли автором повышение агрегативной устойчивости путем

введения стабилизаторов разных типов и переход от электростатической стабилизации к стерической?

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны способы синтеза гидрозолей диоксида марганца методом химической конденсации, определены максимально достижимые концентрации;

предложены гипотезы объясняющие агрегативную устойчивость полученных систем;

продемонстрирована возможность их применения для получения нанесенных каталитически активных слоев.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработаны основы метода синтеза золь диоксида марганца заключающиеся в восстановлении перманганата калия в присутствии различных восстановителей при контролируемых концентрациях реагентов, мольных соотношениях реагентов, и времени синтеза;

определены основные коллоидно-химические свойства, необходимые для управляемого получения нанесенных катализаторов и *установлено* влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства полученных систем;

продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложены способы получения нанесённых катализаторов с использованием гидрозолей диоксида марганца.

показано, что образцы нанесенных катализаторов $MnO_2/\alpha-Al_2O_3$ проявляют каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных методов анализа (атомно-абсорбционная спектроскопия, турбидиметрия, фотон-корреляционная спектроскопия и т.д.), реализованных с использованием современного сертифицированного оборудования, и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных;

теория основана на известных и опубликованных данных и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации в области синтеза гидрозолей диоксида марганца и катализаторов на их основе.

Выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнений и согласуются с современными представлениями о структуре и физико-химических свойствах гидрозолей диоксида марганца и систем, полученных на их основе.

Личный вклад соискателя состоит в разработке и планировании исследования, постановке цели и задач (совместно с научным руководителем), выборе подходов к их решению, разработке методик эксперимента, выполнении экспериментов, анализе результатов и их обобщении, а также в личном участии в апробации результатов исследования и подготовке публикаций.

По своему содержанию диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.10 Коллоидная химия по п.6 Диспергирование и

конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки).

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача разработки способов синтеза гидрозолей диоксида марганца, пригодных для получения нанесенных каталитически активных слоев и получения комплекса данных об их основных коллоидно-химических свойствах.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденном приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021 г.

На заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева 13 сентября 2023 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Аунг Ко Зо.

Присутствовало на заседании 14 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 1, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» - 12,
«против» - нет,
«воздержались» - 1.

Проголосовали 1 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции

«за» - 1,
«против» - нет,
«воздержались» - нет.

Итоги голосования:

**«за» - 13,
«против» - нет,
«воздержались» - 1.**

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дата «13» сентября 2023 г.



д.х.н., проф. Назаров В.В.

д.х.н., доц. Мурашова Н.М.