

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Яровая О.В.

Москва 2023

## Оглавление

Введение.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1. Основные химические свойства диоксида марганца.....	9
1.2. Методы получения наноразмерного $MnO_2$ .....	14
1.3. Определение основных коллоидно-химических свойств дисперсий $MnO_2$	24
1.4. Области применения диоксида марганца .....	35
1.5. Выводы из литературного обзора .....	39
2. Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов .....	40
2.1. Исходные материалы .....	40
2.2. Методики проведения экспериментов .....	40
2.2.1. Определение концентрации раствора $KMnO_4$ .....	40
2.2.2. Определение концентрации пероксида водорода.....	41
2.2.3. Синтез золей $MnO_2$ .....	41
2.2.4. Определение величины рН.....	42
2.2.5. Определение концентрации золей $MnO_2$ .....	42
2.2.6. Измерение оптической плотности водных растворов и дисперсий ....	42
2.2.7. Измерение дзета-потенциала .....	43
2.2.8. Исследование агрегативной устойчивости золей .....	43
2.2.9. Определение формы и размера частиц .....	44
2.2.10 Термический анализ образцов и определение химического состава порошков методом рентгенофазового анализа .....	44
2.2.11. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) .....	44
2.2.12. Определение удельной поверхности образцов .....	45

3. Экспериментальная часть.....	46
3.1. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием пероксида водорода .....	46
3.2. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием хлорида марганца.....	55
3.3. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием тиосульфата натрия и сульфита натрия.....	62
3.4. Сопоставление разработанных методик синтеза гидрозолей $MnO_2$ .....	66
3.5. Расчет сложной константы Гамакера по экспериментальным данным	84
3.5. Испытания нанесенных катализаторов в процессе разложения красителя метиленового синего .....	87
4. Заключение .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
5. Список литературы .....	93

## Введение

**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 золь-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 золь-оксидов, а также отсутствием данных об основных закономерностях использования золь-оксидов с малыми концентрациями. Диоксид марганца является одним из широко используемых катализаторов, и разработка коллоидно-химических основ получения и использования гидрозоль-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 гидрозоль-диоксида марганца 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 золей 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)  $\text{MnO}_2$ , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Установлен характер влияния различных условий синтеза золей на размер частиц, величину рН дисперсионной среды, остаточное содержание марганца в дисперсионной среде.

Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей: 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 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 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. 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 статьи 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.



## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Основные химические свойства диоксида марганца

Диоксид марганца (IV)  $MnO_2$  обладает относительной молекулярной массой 86,93, для него характерен тёмно-чёрный и тёмно-коричневый цвет, он практически не растворим в воде. Чистый диоксид марганца встречается в форме, которая известна как  $\beta$ -модификация. Составы других природных или синтетических диоксидов марганца варьируются от  $MnO_{1,7}$  до  $MnO_{<2,0}$  с различным содержанием низковалентного марганца, внешних катионов, гидроксильных ионов и молекул воды. Было охарактеризовано шесть различных модификаций диоксида марганца ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - и рамселлит), которые различаются степенью кристаллизации и содержанием внешних ионов [1,2].  $\beta$ -модификация (как и в минеральном пиролюзите) является не только наименее реакционноспособной формой  $MnO_2$ , но и обладает наибольшей степенью кристаллизации и наиболее близка к стехиометрическому составу. Напротив,  $\gamma$ - $MnO_2$  почти аморфен и гораздо более химически и электрохимически реакционноспособен.

В диапазоне от 500 °C до 600 °C  $MnO_2$  переходит в  $Mn_2O_3$ , при температуре свыше 890 °C – в  $Mn_3O_4$ . Диоксид марганца выступает в качестве окислителя по отношению к легко окисляемым веществам, его степень окисления понижается от +4 до +3 или +2. Например, в кислых условиях диоксид марганца окисляет хлорид-ионы до хлора; гидразин и гидроксилламин до азота; железо (II) до железа (III); монооксид углерода до диоксида углерода; алкилбензолы до ароматических карбоновых кислот, кетонов и альдегидов. В присутствии сильных щелочей и при повышенной температуре диоксид марганца легко окисляется кислородом до соединений марганца (V) и (VI). Также различные модификации  $MnO_2$  обладают различными сорбционными и ионообменными свойствами, а также каталитической и электрохимической активностью. Последнее используется при производстве батарей, где  $MnO_2$  выполняет роль деполяризатора [3].

В настоящее время хорошо известно не менее 14 соединений состава диоксида марганца, которые являются порошками чёрно-коричневого цвета. Состав диоксида марганца часто отличается от стехиометрического  $MnO_x$  ( $1,7 < x < 2$ ) и они считаются полиморфными.

Кристаллографические данные для оксидов марганца с туннельными структурами представлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Кристаллографические данные для оксидов марганца с туннельными структурами [4]

Соединение или минерал	Приближенная формула	Симметрия	Постоянные решетки						Размер туннеля
			a(пм)	b(пм)	c(пм)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	
Пирролюзит	$MnO_2$	Тетрагональный	440,4	440,4	287,6	90	90	90	[1x1]
$\beta - MnO_2$	$MnO_2$	Орторомбический	446	932	285	90	90	90	[1x2]
Рамсделлит	$MnO_{2-x}OH_x$	Орторомбический	446,2	934,2	285,8	90	90	90	[1x1]/[1x2]
$\gamma - MnO_2$	$MnO_{2-x}OH_x$	Гексагональный	278,3	278,3	443,7	90	90	120	[1x1]/[1x2]

Самое близкое расстояние Mn-Mn в различных модификациях  $MnO_2$ , как правило, наблюдается вдоль самой короткой кристаллографической оси. Строение всех модификаций диоксида марганца основано на октаэдрах, соединённых вершинами и рёбрами в ленты. То, как октаэдры соединены вместе, может быть использовано для классификации кристаллических структур [3,5,6].

**$\beta - MnO_2$ .** Кристаллическая структура пирролюзита, или  $\beta - MnO_2$ , является самой простой в группе соединений с туннельными структурами (Рисунок 1.1). Атомы марганца занимают половину октаэдрических пустот в гексагональной тесной упаковке атомов кислорода упорядоченным образом, образуя таким образом структурный тип рутила. Искажённые октаэдры  $[MnO_6]$  образуют ряды разделяющих ребра октаэдров, простирающихся вдоль c-кристаллографической оси. Эти цепи сшиваются с соседними цепями на общих углах, что приводит к образованию узких [1x1] каналов в структуре.

Пустоты внутри каналов слишком малы для больших катионов, но там достаточно места для интеркаляции ионов водорода или лития.

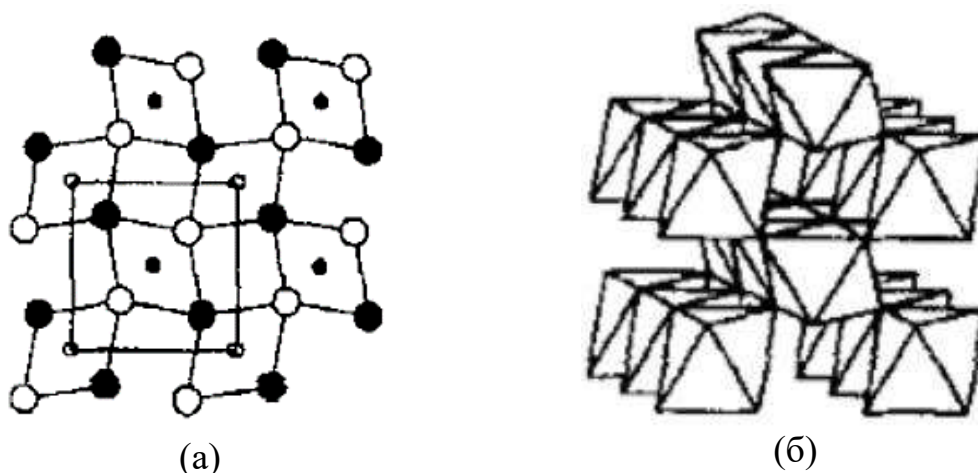


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (а) и каналы в структурах  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (б)

$\beta$ -модификация является термодинамической стабильной, поэтому пиролюзит часто встречается в природных рудах. Его легко получить в высокочистой форме путем термического разложения нитрата марганца ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [7,8]. Другим способом синтеза  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  является нагревание  $\gamma$ - $\text{MnO}$  в закрытых реакционных сосудах в присутствии сильных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$ ) при температуре 130 – 150 °С или в гидротермальных условиях в широком диапазоне температур и давлений [9,10]. Встречающиеся в природе, а также синтетические  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  со структурой рутилового типа обычно имеют стехиометрию, очень близкую к идеальному соотношению  $\text{Mn} : \text{O} = 1 : 2$ . Диапазон стабильности  $\text{MnO}_{2-x}$ , предполагает, что  $x$  лежит в диапазоне 0 – 0,1. Пиролюзит является единственной модификацией, которая может отвечать идеальному составу  $\text{MnO}_2$ . Таким образом  $\beta$ -модификацию можно рассматривать как истинное соединение  $\text{MnO}_2$  [11–13].

**Рамселлит.** Кристаллическая структура рамселлита очень похожа на структуру пиролюзита, за исключением того, что одиночные цепи октаэдров в  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  заменяются двойными цепями в рамселлите. Атомы кислорода в рамселлите занимают положение шестиугольной плотно упакованной

решётки. Атомы марганца расположены в каждой второй паре соседних октаэдрических пустот, которые имеют общий край.

Рамсделлит термодинамически неустойчив к превращению в стабильную  $\beta$ -модификацию, поэтому он редко встречается в природе. Природный рамсделлит имеет стехиометрию, близкую к составу  $\text{MnO}_2$ . Синтетические "рамсделлиты" очень похожи на кристаллизованные  $\gamma$ -модификации [14].

**$\gamma\text{-MnO}_2$  и  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ .** Структурная модель для фаз  $\gamma\text{-MnO}_2$  and  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  базируется на предположении, что атомы кислорода в  $\gamma\text{-MnO}_2$  шестиугольно плотно упакованы, поэтому было предположено, что кристаллическая структура  $\gamma\text{-MnO}_2$  является срастанием пиролюзита и рамсделлита [15]. Образцы с высокой степенью беспорядка на марганцевых участках называются  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ . Единственное ограничение для распределения атомов марганца, а следовательно, и для формы и размера туннелей, состоит в том, что атомы марганца не могут образовывать общие поверхностные пустоты, поскольку в этом случае межатомное расстояние ионов  $\text{Mn}^{4+}$  станет слишком маленьким [15].

**$\alpha\text{-MnO}_2$ .** Кристаллическая структура  $\alpha\text{-MnO}_2$  состоит из ряда туннелей  $[2 \times 2]$  и  $[1 \times 1]$ , проходящих вдоль короткой кристаллографической с-оси тетрагональной элементарной ячейки. Эти туннели образованы двойными цепями разделяющих ребра октаэдров  $\text{MnO}_6$ , пересекающихся общими углами.  $\varepsilon\text{-MnO}_2$  отличается от цепных структур  $\beta\text{-MnO}_2$ , рамсделлита и  $\gamma\text{-MnO}_2$  тем, что более крупные  $[2 \times 2]$  туннели позволяют расположить различные катионы в середине полости. Как правило, минералы, содержащие  $\alpha\text{-MnO}_2$  имеют стехиометрию  $\text{A}_{2-y}\text{B}_{8-x}\text{O}_{16}$  (A = большие катионы, например,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  или молекула воды; B = малые катионы,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Каждый крупный катион окружен восемью атомами кислорода, образующими небольшую кубическую среду, и дополнительно четырьмя атомами кислорода вне боковых граней куба. Октаэдрически координированные атомы марганца могут быть заменены другими малыми катионами переходных металлов с аналогичным ионным радиусом. Молекулы воды имеют сходные размеры с

крупными ионами, упомянутыми выше, и поэтому они могут заменить эти катионы в туннелях.

Присутствие внешнего катиона стабилизирует кристаллическую структуру  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ . Эта модификация диоксида марганца может выдерживать относительно высокие температуры (300 - 400 °C) без разрушения решётки.

Большое разнообразие природных минералов с [2x2] туннелями уже указывает на то, что большое количество различных соединений типа  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  может быть синтезировано в лаборатории. Путём добавления концентрированных растворов выбранных внешних катионов или путём добавления больших количеств солей калия или солей аммония во время реакции можно получить  $\alpha$ -модификацию в качестве основного продукта синтеза [16].

**$\delta$ - $\text{MnO}_2$** . В группу  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  входит большое количество природных минеральных и синтетических материалов со слоистой структурой, содержащих молекулы воды и внешние катионы. Большинство из них имеют слабокристаллическую структуру и широкий диапазон существования. Различия в рентгеновских картинах возникают из-за сильно различающегося состава и кристалличности, но общее расположение структурных единиц для  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  одинаковое. Кристаллическая структура состоит из октаэдров  $\text{MnO}_6$ , соединённых по общему ребру, с определённым количеством молекул воды и внешних катионов между слоями. Таким образом, структура халькофанитового типа может рассматриваться как хорошо кристаллизованный прототип для структурной химии  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . В 1956 году Джонс и Милн [17] описали минерал состава  $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ , который был найден в месторождении близ Бирнесса в Шотландии. В литературных источниках [18–21] описано относительно большое количество природных месторождений оксида марганца, содержащих бирнессит. Кроме того, было показано, что слоистые оксиды марганца соединений типа бирнесита являются основными компонентами в марганцевых конкрециях,

обнаруженных на морском дне [21–24]. Содержание внешних ионов (например,  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) приводит к стабилизации слоистой структуры [25].

## 1.2. Методы получения наноразмерного $\text{MnO}_2$

Основной задачей при подходе к получению наноматериалов является обеспечение большей площади поверхности, требуемого размера частиц, узкого распределения по размерам частиц, а также достижение необходимой морфологии. Химический состав, строение и структура будут различаться в зависимости от способа синтеза. Фаза и морфология  $\text{MnO}_2$ , которые также зависят от способа синтеза, играют значительную роль. Область применения получаемых материалов определяется размером, структурой и химическим составом.

Для получения наноразмерных частиц кислородсодержащих соединений марганца в литературе описаны такие методы, как термическое разложение соединений, синтез с применением низкотемпературной плазмы, метод холодного вспенивания, гидротермальный метод [26–28], метод химической конденсации или (со)осаждения, микроэмульсионный метод, золь-гель метод [29,30]. Данные методы применяются для получения высокодисперсных систем с использованием различных соединений марганца в качестве исходных реагентов. Наиболее популярным прекурсором является перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ).

**Метод химической конденсации.** Метод химической конденсации широко применяется для получения наночастиц оксидов металлов. Как было указано ранее, условия проведения реакции могут влиять на свойства получаемого  $\text{MnO}_2$ . Авторы [31] получали три вида оксида марганца ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ) путём окислительно-восстановительной реакции между  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{7+}$ , но с различными условиями реакции.

$\alpha$ - $\text{MnO}_2$  получали из раствора  $\text{MnSO}_4$ , который нагревали до  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , затем добавляли  $\text{HNO}_3$  конц. После в смесь вливали водный раствор  $\text{KMnO}_4$ . После перегонки был получен продукт тёмно-коричневого цвета, который затем сушили при  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . [31]

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> получали по следующей методике [32]. В раствор MnSO<sub>4</sub> при перемешивании на водяной бане (80 °С) добавляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц., а затем по капле медленно вводили водный раствор KMnO<sub>4</sub>. После систему перемешивали при 80 °С в течение суток. В результате был получен чёрный продукт, который обрабатывали аналогично  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

$\delta$ -MnO<sub>2</sub> получали следующим образом: в водный раствор MnSO<sub>4</sub> добавляли HNO<sub>3</sub> конц. и нагревали смесь до 60 °С. После в смесь добавляли раствор KMnO<sub>4</sub>, и после перегонки в течение суток получали чёрный продукт. Далее смесь обрабатывали аналогично предыдущим методам. SEM и TEM изображения полученных образцов представлены на Рисунке 1.2. [33]

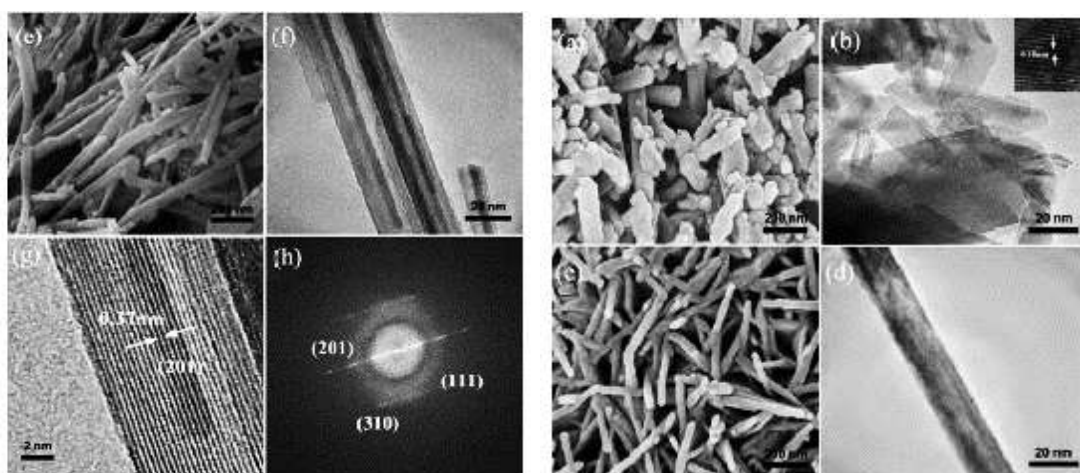


Рисунок 1.2 – SEM (a, c, e) и TEM (b, d, f, g, h) изображения трёх образцов MnO<sub>2</sub> (a, b) -  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (c, d) -  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, (e, f) -  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, (g, h) – HRTEM изображение  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> [33]

Известен метод синтеза MnO<sub>2</sub> [34] с различными кристаллическими структурами ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -) и морфологией путем осаждения Mn<sup>2+</sup> и Mn<sup>7+</sup> в водном растворе изопропанола. Таким образом получали наноиголки MnO<sub>2</sub>.

Другой процесс получения наночастиц MnO<sub>2</sub> [35] заключался в следующем: медленно добавляли раствор KMnO<sub>4</sub> к раствору MnSO<sub>4</sub>. В течение синтеза смесь активно перемешивалась.

Авторами было предложено большое количество методов синтеза MnO<sub>2</sub>, которые будут перечислены в Таблице 1.2 [36].

Таблица 1.2 – Методы получения  $MnO_2$  путём химической конденсации [36]

№	Реактивы	Условия
1	$MnSO_4$ , $HNO_3$	Н.у.
2	$MnSO_4$ , $K_2S_2O_8$	2 н. $H_2SO_4$
3	$MnSO_4$	Электролитическое окисление
4	$MnSO_4$ , $KMnO_4$	Н.у.
5	$KMnO_4$ , $HCl$	Соотношение 1:1
6	$KMnO_4$ , $HCl$	3 н. $HNO_3$ , 90 °С
7	$Mn(NO_3)_2$ , $NaClO_3$	$HNO_3$ конц.
8	$MnCO_3$	Термическое разложение на воздухе, 400 °С
9	$MnCO_3$	Термическое разложение на воздухе, 400 °С; обжиг при 700 °С, обработка 3 н. раствором $HNO_3$ при 90 °С
10	$Mn(OH)_2$ , $(NH_4)_2S_2O_8$	pH 9,3
11	$MnOOH$	Обработка 3 н. раствором $HNO_3$ при 90 °С
12	$Mn(NO_3)_2$	Термическое разложение на воздухе, 150-200 °С
13	$MnSO_4$ , $NaOCl$	Щелочная среда
14	$MnSO_4$ , $NaOCl$	Щелочная среда, после обработка 3 н. раствором $HNO_3$ при 90 °С

Метод конденсации возможен при н.у. при использовании следующих реактивов:  $KMnO_4$  и  $H_2O_2$  или  $KMnO_4$  и  $MnCl_2$  [37]. Также возможно восстановление  $KMnO_4$  с помощью  $NH_4OH$  или  $Na_2S_2O_3$  [38].

**Метод соосаждения.** Реакции соосаждения включают одновременное протекание нуклеации, увеличение размера частиц, огрубления и/или агломерации.



Характерными особенностями реакции соосаждения являются:

- получаемые вещества от реакции, как правило, являются нерастворимыми, образующимися в условиях высокой пересыщенности;
- нуклеация является ключевой стадией, при этом образуется большое количество мелких частиц;
- вторичные процессы, такие как созревание и агрегация по Оствальду, резко влияют на размер, морфологию и свойства полученных веществ.

Типичными синтетическими методами соосаждения являются:

- Оксиды образуются из водных и неводных растворов;
- Соосаждение с помощью СВЧ или обработки ультразвуком.

Преимуществами метода соосаждения являются скорость и простота, возможность контроля размера и состава частиц, возможность изменения состояния поверхности частиц и однородности, также реакции осуществляются при низкой температуре. Однако метод соосаждения не применим к незаряженным видам, примеси могут осаждаться вместе с конечным продуктом, иногда процесс может протекать долго. Также возникают трудности в случае, если реагенты имеют очень разные скорости осаждения [39].

В работе [40] описана следующая методика синтеза: готовили водный раствор, содержащий  $\text{MnSO}_4$  и  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , при температуре  $50^\circ\text{C}$ . В полученный раствор добавляют раствор  $\text{NaOH}$  и нагревают до  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 часа в закрытом сосуде. В полученную систему коричневого цвета добавляют этанол. Полученные садки сушат в течение 12 часов при  $100^\circ\text{C}$ . Затем их выдерживают в муфельной печи при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Микрофотографии SEM полученных наночастиц  $\text{MnO}_2$  представлены на Рисунке 1.3.

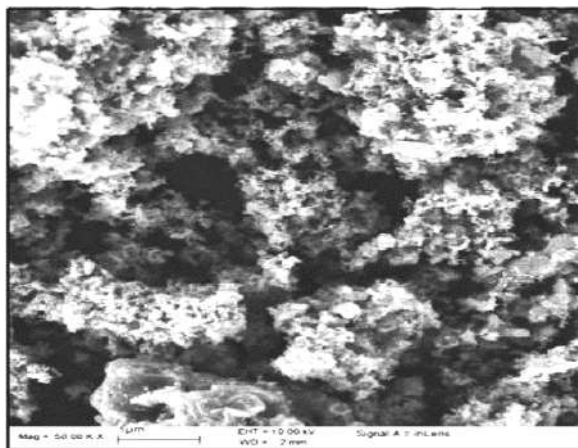


Рисунок 1.3 – Микрофотографии SEM наночастиц  $\text{MnO}_2$ , получаемых методом соосаждения [40]

Флеглер и соавт. [41] синтезировали частицы  $\gamma\text{-MnO}_2$  аналогичным методом, используя соосаждение солей  $\text{MnSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в водных растворах, используя методики, представленные в исследованиях [42,43].

**Метод гидротермального синтеза.** Гидротермальный синтез – это способ получения кристаллов оксида металла из водных растворов солей металлов путем нагрева раствора. Повышение температуры влияет на равновесие реакции, что, в свою очередь, приводит к образованию большего количества гидроксидов или оксидов металла. Гидротермальный синтез обычно проводят в автоклавах периодического действия, где водный раствор медленно нагревается до 373-573 К, а затем выдерживается в течение нескольких часов или дней. Во время нагревания происходит реакция с образованием мономеров, за которой следует нуклеация и рост кристаллов. Из-за изменения равновесия частицы, образованные при более низких температурах, снова растворяются, чтобы вновь кристаллизоваться при более высоких температурах в течение периода нагрева или периода старения при постоянной температуре. Поэтому получение кристаллов равновесного состава этим методом занимает много времени [44]. Природа наноматериала, образованного гидротермальным путем, зависит от различных факторов,

таких как используемый растворитель, температура и время реакции, эффективный уровень заполнения в сосуде высокого давления и проч. [45]

В работе [46] представлена следующая методика: раствор, содержащий  $MnSO_4$  и  $KMnO_4$ , помещают в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновой футеровкой, герметизируют и выдерживают при температурах  $140\text{ }^{\circ}C$  и  $160\text{ }^{\circ}C$  в течение различного времени. После завершения реакции полученный коричневатый-черный твердый продукт отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до тех пор, пока pH промываемой воды не будет равен 7. Отфильтрованные продукты высушивают при  $100^{\circ}C$ . Микрофотографии SEM полученного продукта представлены на Рисунке 1.4.

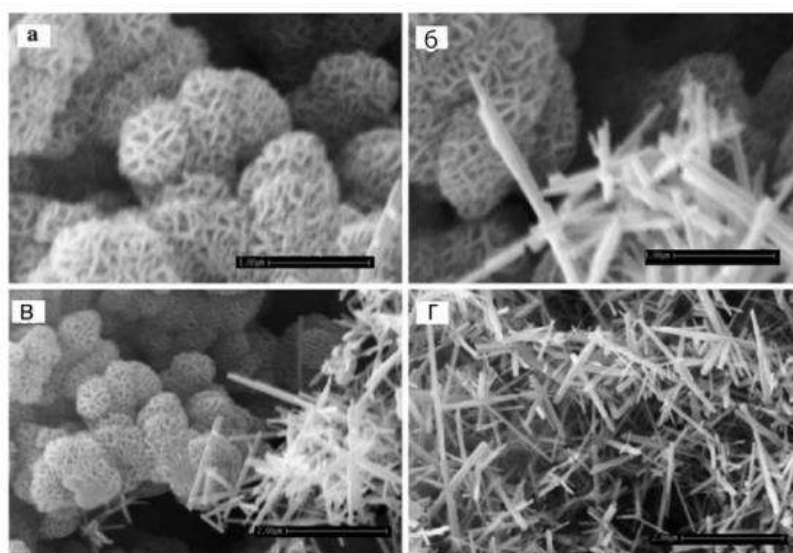


Рисунок 1.4 – Микрофотографии SEM гидротермального синтеза наночастиц  $\alpha$ - $MnO_2$  в различного времени при комнатной температуре (а), 3 ч (б), 6 ч (в), 18 ч (г) [46]

Ещё один метод получения наноразмерного  $MnO_2$  с помощью гидротермального синтеза был описан в источнике [47]. Позднее в него внесли некоторые изменения [48]. Раствор  $KMnO_4$  смешивали с раствором  $HCl$  (37 %). Полученную смесь выдерживали в автоклаве в течение 16 часов при  $160\text{ }^{\circ}C$ , после чего охлаждали при комнатной температуре. Полученный продукт коричневого цвета фильтровали, промывали дистиллированной водой

и этанолом и сушили в горячем воздухе при 80 °С в течение 12 часов. На конечном этапе частицы обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут.

Существует другой способ получения  $MnO_2$  с использованием гидротермального метода [49]. Раствор  $KMnO_4$  добавляли в раствор  $HCl$ , полученную смесь нагревали в тefлоново-стальном герметичном автоклаве при 140 °С. Полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли центрифугированием, промывали дважды дистиллированной водой несколько раз и сушили всю ночь при 60 °С.

Для получения нанонитей  $\alpha-MnO_2$  готовили раствор, содержащий  $KMnO_4$  и  $NH_4F$ , который выдерживали в автоклаве при температуре 170 °С в течение 12 часов. Продукт фильтровали, промывали и после сушили. [50]

**Микроэмульсионный метод.** Микроэмульсионный метод является одним из оптимальных для получения неорганических наночастиц. При смешивании микроэмульсионного материала, содержащего исходные вещества, происходит обмен реагентами при столкновении капель воды микроэмульсии. Реакция протекает быстро, и в нанокляпях происходит реакция осаждения, которая сопровождается ростом скорости нуклеации и коагуляцией первичных частиц. В результате конечные наночастицы стабилизируются поверхностно-активными веществами (ПАВ) [50]

Микроэмульсионным методом можно синтезировать частицы  $MnO_2$  сферической и гексагональной формы размером 50 нм [51]. Готовили систему, состоящую из циклогексана (масло), н-бутанола (вторичное ПАВ), лаурилсульфата натрия (ПАВ). Полученный раствор делили пополам. В одну часть добавили водный раствор  $KMnO_4$ . В другую часть добавляли раствор  $MnSO_4$ . Полученные эмульсии перемешивали в течение 12 ч до получения темно-коричневого осадка. Полученный продукт тщательно промывали несколько раз дистиллированной водой и этанолом и сушили при 70°С в течение 12 ч на воздухе. После образцы нагревали при различных температурах в интервале 200-900 °С в печи в течении 3 часов. На Рисунке 1.5

представлены микрофотографии полученных частиц  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> в зависимости от температуры их обработки.

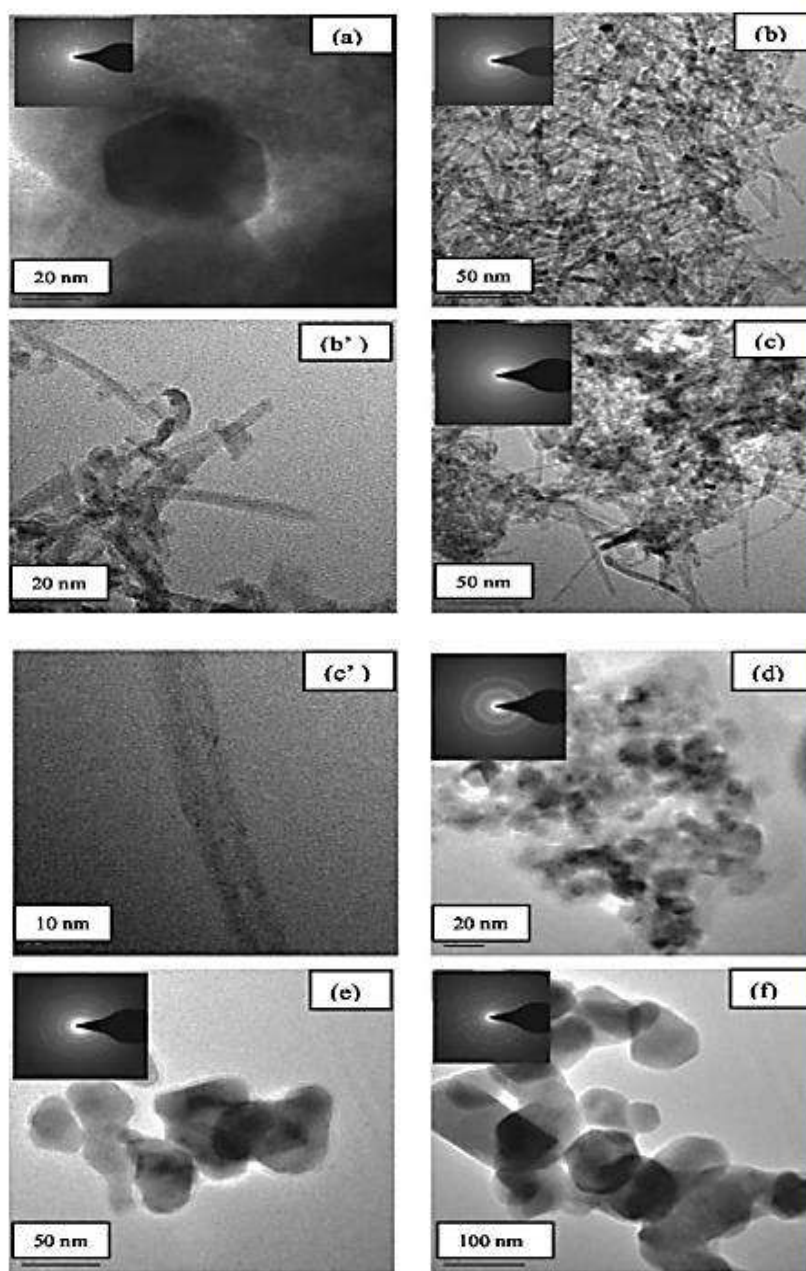


Рисунок 1.5 – Микрофотографии ТЕМ наночастиц  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> после нагревания в течении 3 часа при температуре (a) 70°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 600°C [51]

В другом методе было предложено использовать четырёхкомпонентную микроэмульсионную систему, состоящую из цетилтриметиламмоний-бромид (ЦТАБ), воды, нитрофенола и н-гексана. Масляная фаза состояла из н-гексана, ЦТАБ и нитрофенол выполняли роль ПАВ [52]. Далее в систему добавляли

небольшое количество воды для формирования системы «вода-в-масле». Эту систему делили на две, в одну добавляли раствор  $\text{KMnO}_4$ , в другую раствор  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Сформировавшиеся нанокapли содержали реагенты. Их смешивали и перемешивали в течение 1 часа, после чего получалась суспензия диоксида марганца. После образцы промывали и сушили. [53]

Микроэмульсионный метод позволяет получить частицы  $\text{MnO}_2$  с постоянным размером 4 нм [54]. Также микроэмульсионный метод был использован авторами [55] для синтеза порошков  $\text{MnO}_2$ , для формирования системы использовали н-гексан (NH), н-пентанол (NP) и цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ), стадии процесса показаны на Рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Схема получения наночастиц  $\text{MnO}_2$  микроэмульсионным методом [55]

**Золь-гель метод.** Золь-гель процесс представляет собой метод синтеза, состоящий из получения золя, затем получения геля и удаления растворителя (однако использование данного термина возможно для процессов, в которых отсутствует один из этих этапов). Структурообразование в дисперсных системах с наноразмерными частицами имеют свою специфику. Во-первых, при малом размере частиц структура может возникать при очень низкой концентрации дисперсной фазы (несколько процентов и менее). Во-вторых, при малом размере частиц дисперсной фазы второй минимум на потенциальных кривых взаимодействия частиц, как правило, отсутствует. В-третьих, вклад поверхностных слоёв частиц в эффективную концентрацию дисперсной фазы резко повышается по мере уменьшения размеров частиц (при прочих равных условиях). Этот метод основан на жидкофазной конденсации. Золь-гель технология позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, затрат энергии и производительности процесса. Наиболее распространённые следующие методы золь-гель технологии:

1. Полная нейтрализация соли металла после образования стабильного гидрозоля с последующем промыванием и пептизацией осадка;
2. Частичная нейтрализация с образованием стабильного гидрозоля, содержащего наночастицы соответствующего водного оксида;
3. Гидролиз соли металла при повышенных температурах;
4. Гидролиз металлоорганических соединений (например, алкоксидов).

В качестве преимущества данного метода можно отметить возможность обеспечения высокой чистоты исходных материалов (особенно в случае использования алкоксидов). Также метод позволяет получить высокую гомогенность получаемого продукта при высокой гомогенности смешения исходных компонентов (вплоть до молекулярного уровня).

Реологические свойства золь могут быть изменены в широких пределах, что даёт возможность получать плёнки, волокна, монолиты, композиты такими методами, как вытягивание, покрытие опусканием в золь (раствор),

пропитка и т. д. Микроструктуру полученных гелей можно регулировать (в т.ч. плотность, пористость, размеры пор, удельная поверхность). Возможно получение материалов с определённой ориентацией отдельных частиц, что применяется при производстве магнитной керамики, анизотропных проводящих покрытий.

Золь-гель метод позволяет получать новые кристаллические и аморфные вещества, материалы с катионами в несвойственной им степени окисления, не получаемые другими методами. Также возможно получение высокодисперсных порошков с низкой полидисперсностью, что позволяет производить спекание при низких температурах без спекающих добавок [30].

В работе [46] представлена следующая методика: готовили водный раствор, содержащий  $MnAc_2$  и лимонную кислоту ( $C_6H_7O_8$ ) с молярным соотношением 1/2. pH раствора доводят до 6 добавлением аммиака. Полученный раствор нагревают до  $80^\circ C$  и перемешивают при данной температуре в течение нескольких часов до получения влажного геля. Полученный гель сушили при температуре  $110^\circ C$ . Затем его прокачивали при  $380^\circ C$  в течение 12 часов в муфельной печи. Высушенный продукт обрабатывали кислотой в течение 2 часов при  $80^\circ C$ . После продукт промывали дистиллированной водой и фильтровали.

### **1.3. Определение основных коллоидно-химических свойств дисперсий $MnO_2$**

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Одним из надёжных методов для изучения размера и формы частиц гидрозоля  $MnO_2$  является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). На рисунке 6 приведено ПЭМ-изображение частиц пиролюзита.

Из Рисунка 1.7 видно то, что частицы полидисперсны по размеру и имеют неправильную форму; закруглённые края на некоторых частицах указывают на то, что пиролюзит, возможно, был измельчён для получения частиц в микронном диапазоне размеров [56].



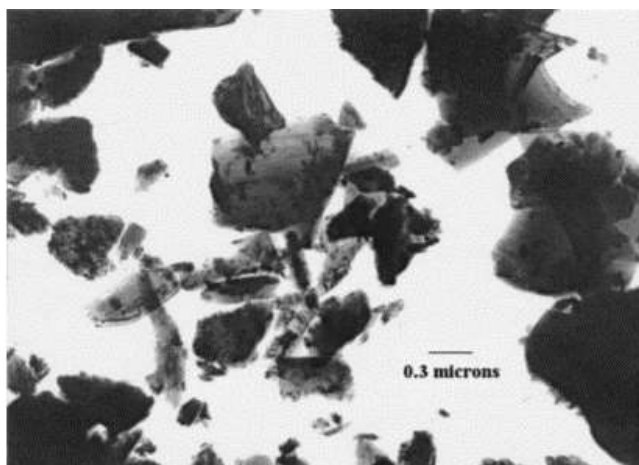
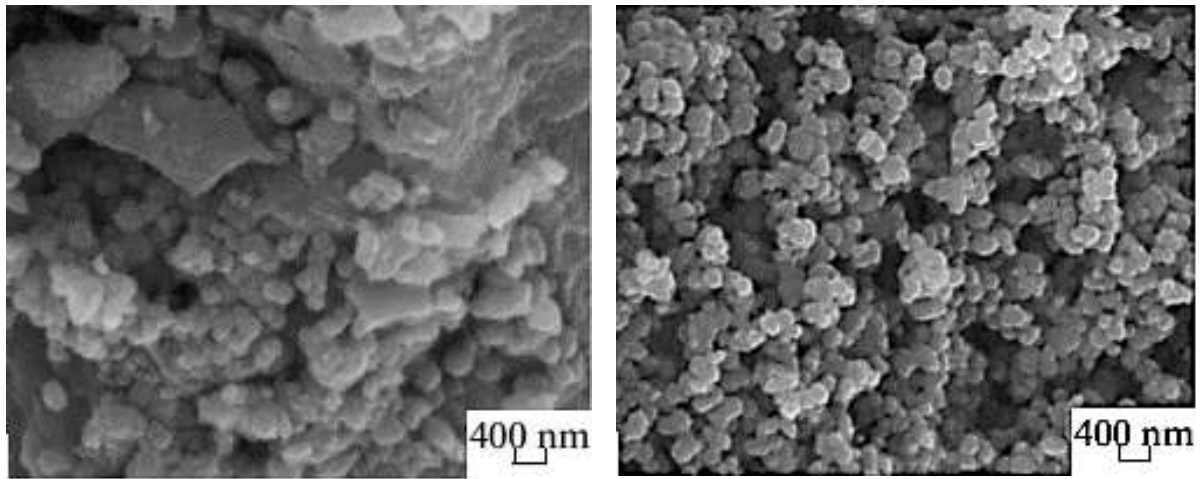


Рисунок 1.7 – ПЭМ-изображение частиц  $\text{MnO}_2$  [56]

**Сканирующая электронная микроскопия.** Сканирующая электронная микроскопия позволяет получить трёхмерное изображение, несущее информацию о составе, топографии, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

На Рисунке 1.8 представлены изображения ксерогелей  $\text{MnO}_2$ , которые были синтезированы восстановлением перманганата калия (а) пероксидом водорода и (б) хлоридом марганца (II) золь–гель методом и высушены при  $80^\circ\text{C}$ . Форма полученных частиц является практически сферической. Образец, полученный с помощью пероксида водорода, состоит из плотно агрегированных кластеров различной формы и размеров (Рисунок 1.8 (а)). Кластеры оксида марганца, синтезированные с использованием хлорида марганца (II), равномерно упакованы в третичные агрегаты размером  $\leq 1$  мкм (Рисунок 1.8 (б)) [57].



(а)

(б)

Рисунок 1.8 – СЭМ-микрофотографии ксерогеля оксида марганца, синтезированного восстановлением перманганата калия (а) перекисью водорода ( $\times 30000$ ) и (б) хлоридом марганца (II) ( $\times 40000$ ) золь–гель методом и высушенного при  $80^{\circ}\text{C}$  [57]

**Спектрофотометрический анализ.** Оптическая спектрофотометрия является базовым и наиболее часто используемым методом для количественного и качественного анализа. На Рисунке 1.9 представлены спектры поглощения гидрозоля  $\text{MnO}_2$ . Максимум спектра поглощения наблюдается при длине волны 390 нм, при увеличении длины волны поглощение уменьшается, при этом не наблюдаются какие-либо отчётливые пики.

**Фурье-спектроскопия.** Фурье спектроскопия (FT-IR) известна своей высокой чувствительностью, особенно при обнаружении неорганических и органических веществ с низким содержанием. Спектр Фурье для  $\alpha\text{-MnO}_2$  представлен на Рисунке 1.10. Полоса, расположенная около  $525,3\text{ см}^{-1}$ , может быть отнесена к Колебания Mn–O октаэдров  $\text{MnO}_6$  в кристаллах  $\alpha\text{-MnO}_2$ . [58]

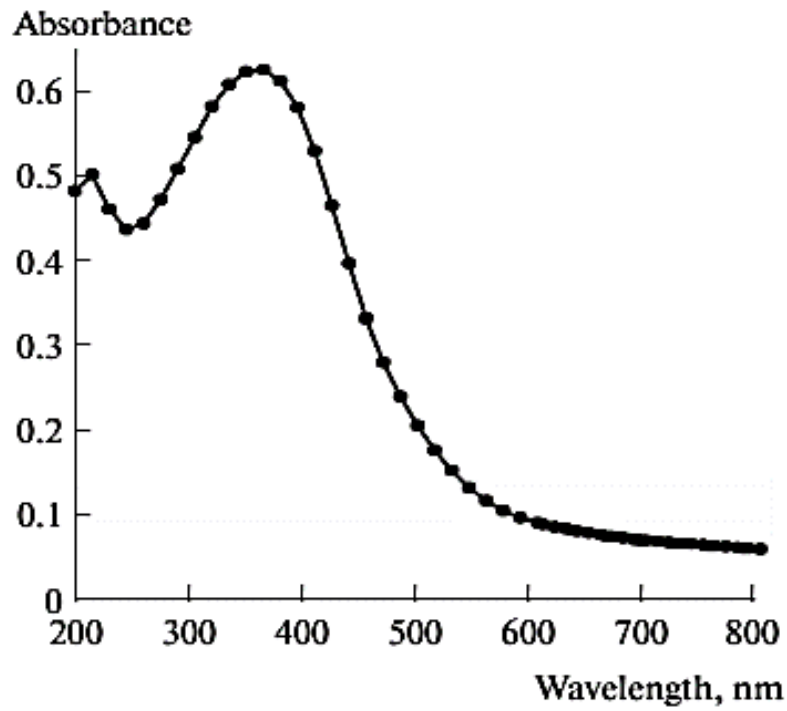


Рисунок 1.9 – Спектры поглощения гидрозоль MnO<sub>2</sub>, полученного с использованием  $1,0 \times 10^{-4}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [59]

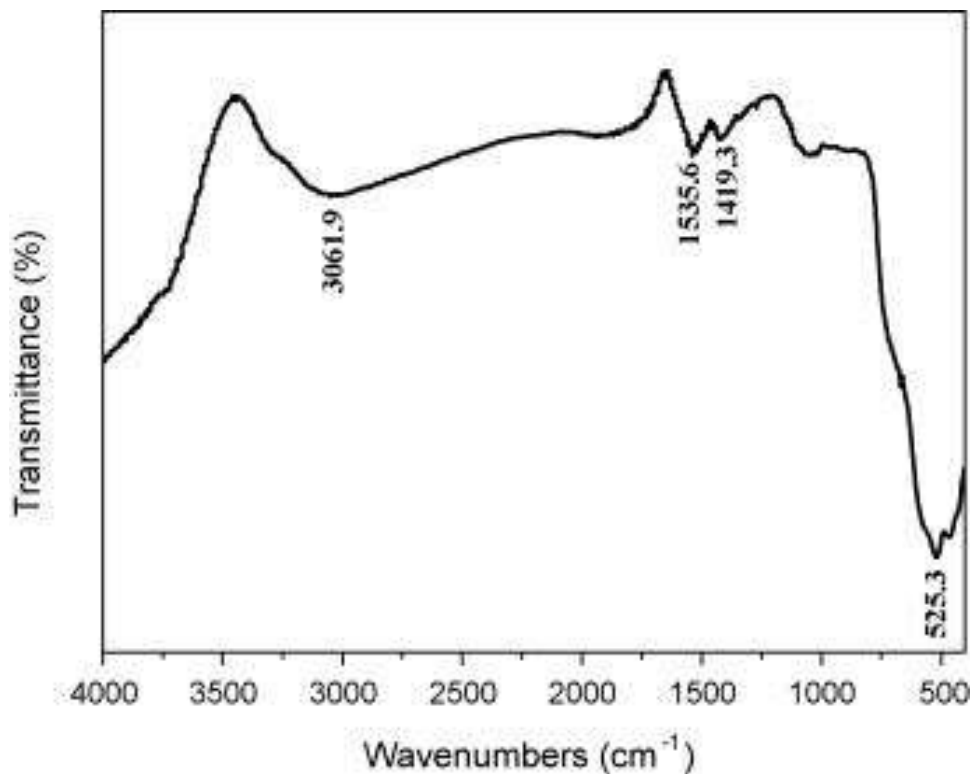


Рисунок 1.10 – Спектр Фурье для наносфер  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [58]

**Рентгенография.** Также для исследования строения кристаллических веществ, к которым относится  $\text{MnO}_2$ , является рентгенография. На Рисунке 1.11 представлена рентгенограмма  $\text{MnO}_2$  [59]. Для рентгенографии не требуется большого количества вещества, также этот метод относится к неразрушающим методам анализа.

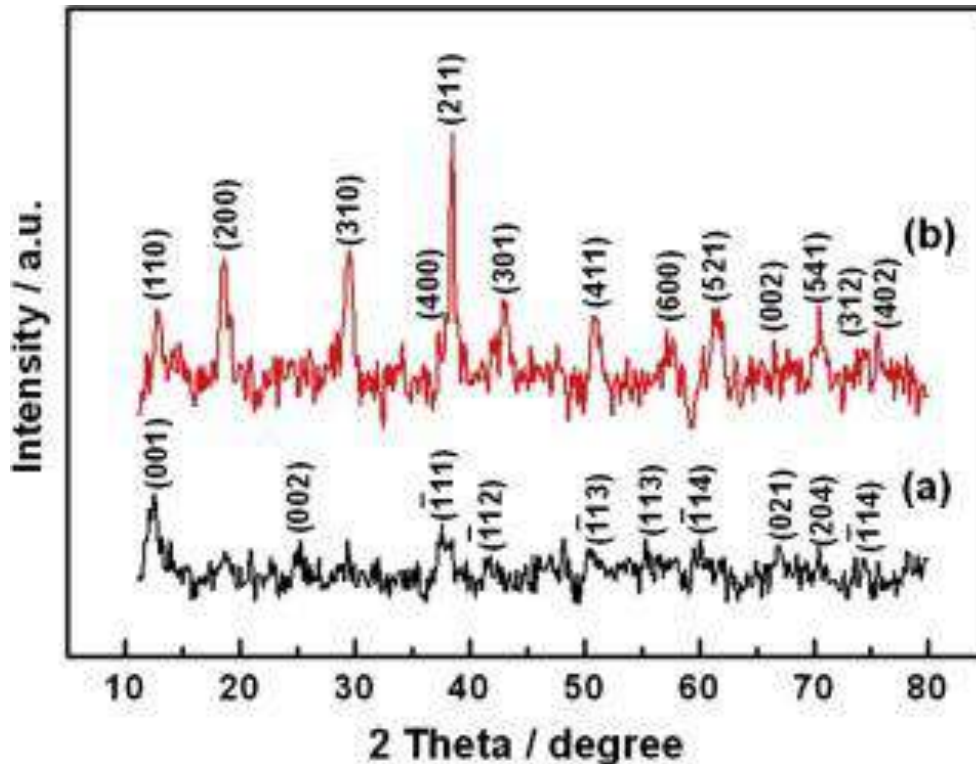


Рисунок 1.11 – Рентгенограммы продуктов, приготовленных при (a)  $100^\circ\text{C}$  и (b)  $140^\circ\text{C}$  [59]

**Спектроскопия комбинационного рассеяния света.** К эффективным методам для качественного анализа диоксида марганца можно отнести метод спектроскопии комбинационного рассеяния света, так как позволяет однозначно определить, к какому типу структуры относится исследуемый объект. В качестве примера на Рисунке 1.12 приведены спектры комбинационного рассеяния  $\text{MnO}_2$ , синтезированных при температурах  $100^\circ\text{C}$  и  $140^\circ\text{C}$  в течение 25 минут. Таким образом, при синтезе гидрозоля диоксида марганца появляется возможность оценить их структуры и состав на основании спектров комбинационного рассеяния [59].

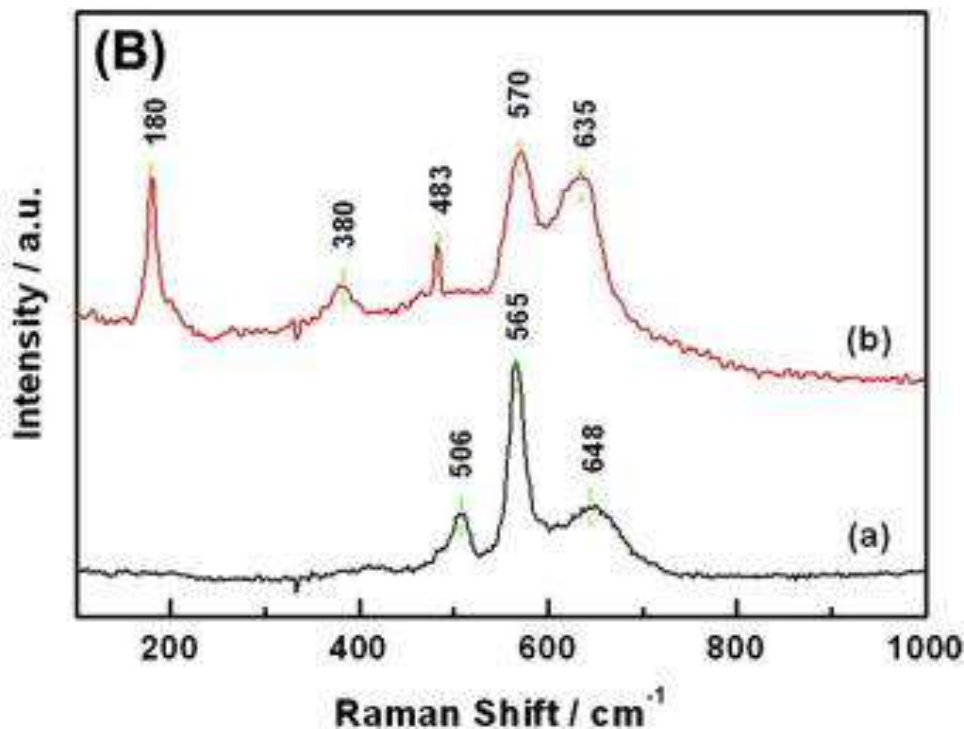


Рисунок 1.12 – Спектры комбинационного рассеяния продуктов, приготовленных при (a) 100 °C и (b) 140 °C [59]

**Коллоидно-химические свойства MnO<sub>2</sub>.** При определении стабильности свойств и возможности их использования ключевую роль играет устойчивость дисперсных систем. Гидрозоли MnO<sub>2</sub> являются лиофобными системами и при определённых условиях склонны к агрегации.

Устойчивость коллоидных систем, состоящих из заряженных частиц, может быть описана теорией Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), согласно которой, стабильность дисперсных систем определяется балансом между электростатическим взаимодействием и Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между частицами.

При определении агрегативной устойчивости важным является электростатический фактор. При этом к потере агрегативной устойчивости могут приводить любые изменения в составе дисперсионной среды (pH, ионная сила).

**Влияние pH дисперсионной среды.** Каждые гидрозолы имеют область pH, в которой они являются агрегативно-устойчивыми. Вне этой области может протекать растворение частиц, коагуляция или химические превращения дисперсной фазы. Изучение межфазной поверхности и поверхностных слоёв, состава, формы и размера частиц дисперсной фазы, а также других свойств дисперсных систем часто проводят на основе оптических методов (турбидиметрии и нефелометрии), которые позволяют получать информацию о форме и размерах частиц дисперсных систем [60].

Растворение частиц дисперсной фазы приводит к понижению оптической плотности в кислой области, а коагуляция – резкому росту в щелочной области. Агрегативно устойчивой областью является интервал pH 7-8. Максимальное значение  $\zeta$ -потенциала наблюдается около pH = 8. Такое несоответствие может быть следствием наличия гидратированных слоев на поверхности частиц [58].

**Влияние ионной силы дисперсионной среды.** В золь-гель технологии гели часто получают введением электролитов в дисперсную систему. Поэтому при изучении устойчивости гидрозолей особое внимание уделяют исследованию влияния ионной силы. Добавление незначительного количества неиндифферентного электролита может приводить к стабилизации, поэтому иногда использование исходной соли в качестве пептизатора может повысить стабильность золя [61]. Тогда адсорбция ионов стабилизатора в двойном электрическом слое может привести к повышению заряда частиц и, как следствие, агрегативной устойчивости системы. Однако в некоторых случаях коагуляция частиц дисперсной фазы может происходить при введении даже небольших количеств электролита.

Зависимость значения порога быстрой коагуляции от природы коагулирующего иона впервые было замечено при исследовании высаливания альбумина натриевыми солями различных кислот [62]. В роли коагулирующих ионов выступали анионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $CNS^-$  и катионы  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ . В данных последовательностях ионы расположены по ослаблению

энергии гидратации и уменьшению коагулирующего действия. Кроме того, уменьшение коагулирующего действия в этих рядах объясняется различной величиной константы комплексообразования.

На электростатическую составляющую расклинивающего давления влияют рН среды и ионная сила, которые, в свою очередь, могут воздействовать на параметры двойного электрического слоя.

На основе значения потенциала диффузного слоя  $\varphi_\delta$  различают сильно заряженные и слабо заряженные поверхности. Если  $\varphi_\delta > 25$  мВ, то их поверхность таких частиц относят к сильно заряженной, и системы, содержащие такие частицы, как правило, агрегативно устойчивым [63].

Для слабо заряженных частиц, радиус которых существенно больше толщины диффузной части ДЭС, энергия электростатического отталкивания таких частиц равна:

$$U_3 = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \varphi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (1.1)$$

где  $\kappa$  – величина обратная толщине диффузного слоя ( $\lambda$ );  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды.

В случае взаимодействия сильно заряженных частиц используют следующую формулу для расчёта энергии их отталкивания  $U_3$ :

$$U_3 = 32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{k_B T}{z\bar{e}}\right)^2 r \left\{\frac{\exp \psi'/2 - 1}{\exp \psi'/2 + 1}\right\}^2 \exp(-\kappa h) \quad (1.2)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана;  $z$  – валентность ионов (электролит симметричный);  $e$  – заряд электрона;  $\psi' = \frac{z\bar{e}\psi}{kT}$ ;  $\psi$  – потенциал плоскости максимального приближения.

При больших расстояниях между частицами для сильно заряженных частиц в формуле (1.2) добавляется ещё один множитель –  $\kappa$ :

$$U_3 = 32\pi\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{k_B T}{z\bar{e}}\right)^2 \kappa r \left\{\frac{\exp \psi'/2 - 1}{\exp \psi'/2 + 1}\right\}^2 \exp(-\kappa h) \quad (1.3)$$

Исследования агрегации частиц чаще всего сводятся к определению порога быстрой коагуляции  $s_{кр}$ . Влияющими на эту величину являются размер

и заряд противоиона (иона противоположного по знаку заряда поверхности частиц). Согласно уравнению Дерягина-Ландау взаимосвязь  $c_{кр}$  и заряда иона  $z$  описывается:

$$c_{кр} = \frac{const}{z^6} \quad (1.4)$$

Однако в некоторых случаях данное правило не выполняется. Для некоторых дисперсных систем показатель степени при  $z$  лежит в пределах 2,6-3,4. Чаще всего отклонение от правила Дерягина-Ландау наблюдается в системах с крупными частицами. Согласно Ефремову и Усьярову [64], это указывает на коагуляцию частиц через прослойки дисперсионной среды, т.е. когда их агрегация происходит во втором энергетическом минимуме.

При увеличении размера частиц увеличиваются глубина минимума и высота потенциального барьера, от которых зависит вероятность возникновения дальнейшей агрегации в системе.

**Влияние факторов неэлектростатической природы.** В большинстве случаев агрегативная устойчивость дисперсных систем обуславливается не только силами электростатического отталкивания частиц, но и силами неэлектростатической природы. Такие силы появляются при изменении свойств воды вблизи поверхности частиц. В системах с водной дисперсионной средой вследствие наличия на поверхности функциональных групп (например, -ОН, -О, -СООН) молекулы воды, окружающие частицы, начинают связываться с поверхностью водородными связями [65].

Явление гидратации в дисперсных системах изучается уже довольно давно. Дерягин Б.В. и Чураев Н.В. [65–69] приложили много усилий для развития расширенной теории ДЛФО. В их работах описывается действие структурной составляющей расклинивающего давления ( $\Pi_c$ ) и механизм формирования гидратных оболочек на частицах.

При перекрытии граничных слоёв жидкости, находящихся вокруг частиц, проявляется вклад структурной составляющей. Если ион приблизится к поверхности частицы, то влияние его заряда может изменить структуру водной решётки. На близком расстоянии движение молекул воды ограничено



эффектом гидратационного давления. Данный эффект действует по направлению объёма системы до второй гидратной оболочки. В данном случае ориентированные вокруг поверхности молекулы воды образуют гидратную оболочку. Образующий заряд на внешней стороне этой оболочки имеет тот же знак (то есть положительный или отрицательный), что и на поверхности [70].

Из некоторых характеризующих моделей структурную составляющую энергии отталкивания чаще всего описывают следующей формулой:

$$U_c = \pi r K l^2 \exp(-h/l) + \pi r K_0 l_0^2 \exp(-h/l_0) \quad (1.5)$$

где  $K_0$  и  $K$  – параметры интенсивности;  $l_0$  и  $l$  – длины корреляции ориентационной упорядоченности полярных молекул в граничном слое.

Константы  $K_0$  и  $l_0$  характеризуют дальнедействующие силы, а  $K$  и  $l$  короткодействующие структурные силы. Как правило, в реальных системах вклад дальнедействующих сил незначителен, и вторым слагаемым в уравнении (1.5) пренебрегают. В зависимости от ионной силы для дисперсных систем с водной дисперсионной средой константа  $l$  может принимать значения от 0,5 (высокая ионная сила) до 1,0 (низкая ионная сила) [71,72].

Адсорбционно-сольватный фактор появляется тогда, когда поверхность частицы представляет собой лиофильную или лиофилизированную. Под термином “адсорбционные силы” понимают не только силы притяжения, но и силы отталкивания. Адсорбционные слои могут влиять на устойчивость тогда, когда между частицами появляется слабое взаимодействие, и частицы находятся на таком расстоянии, на котором молекулярные силы не действуют. Поэтому адсорбционная составляющая рассматривается расклинивающего давления только при расчёте молекулярной составляющей [73–75]. При применении поверхностно-активных веществ или высокомолекулярных соединений адсорбционный фактор сильно влияет на устойчивость. В работе [76] при внедрении углеводородных поверхностных слоёв молекулярное притяжение ослабляется вдвое для кварца, а в 20 раз для золота. При образовании адсорбционных слоёв ПАВ или высокомолекулярных соединений (ВМС) на поверхности частиц могут измениться другие свойства

получаемых объектов, однако это может значительно повысить стабильность дисперсных систем [73].

Стерическая составляющая расклинивающего давления проявляется в результате перекрытия адсорбционных слоёв ПАВ или ВМС. Вследствие взаимного проникновения слоёв стерическое взаимодействие возникает тогда, когда расстояние между частицами больше, чем толщина адсорбционного слоя, но меньше, чем две его толщины. Тогда, когда расстояние между частицами меньше толщины адсорбционного слоя вследствие сжатия адсорбционных слоёв возникает их упругое взаимодействие.

При наличии развитых слоёв ПАВ или ВМС на поверхности частиц кроме стерической и адсорбционной составляющих расклинивающего давления на устойчивость может повлиять энтропийный фактор. Он может появиться при следующих условиях [77]:

- 1) Расположенные в дисперсионной среде концы цепей и петли адсорбированных молекул ПАВ и полимеров вовлекаются в микроброуновское движение;
- 2) Уменьшение числа конформаций, осуществляемых гибкими цепями стабилизатора, при сближении частиц, на поверхности которых адсорбированы макромолекулы, что приводит к уменьшению энтропии и возрастанию свободной энергии;
- 3) Осмотические силы, действующие в адсорбционных слоях, приводят к стабилизации, т.е. энтропийное движение макромолекул обеспечивает поступление дисперсионной среды в место между частицами.

Таким образом вышеуказанные энтропийный, адсорбционный и стерический факторы устойчивости могут возникать при стабилизации применением ПАВ или ВМС. В данной работе поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения не использовались для стабилизации синтезируемых зелей, поэтому влияние на устойчивость зелей стерической, адсорбционной и энтропийный составляющих расклинивающего давления рассмотрено менее подробно.

**Стабилизация золей  $MnO_2$ .** Важной задачей является сохранение и стабилизация получаемых коллоидных систем. В качестве стабилизаторов могут использоваться вещества как ионного, так и молекулярного строения. Ионные стабилизаторы влияют на двойной электрический слой и ионные слои, что затрудняет коагуляцию частиц. Молекулярные стабилизаторы создают вокруг частиц сольватные оболочки, что также затрудняет объединение частиц. [78]

Для стабилизации дисперсных систем широко используют ПАВ, что увеличивает устойчивость системы и повышает порог быстрой коагуляции. Это явление позволяет предотвратить слипание частиц. [79]

Стабилизаторы (ПАВ, полимерные вещества) позволяют получать устойчивые водные дисперсии наноразмерных частиц оксидов металлов [80–84]. Далее рассмотрим известные способы стабилизации золей диоксида марганца.

Так, в качестве стабилизаторов могут быть использованы поливиниловый спирт [37], аминокислоты (глицин, аланин, метионин, цистеин, которые являлись не только стабилизаторами, но также исходными реагентами для получения  $MnO_2$ ) [85], полианилин [53].

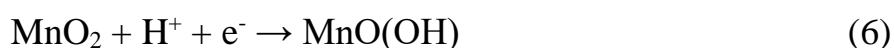
#### **1.4. Области применения диоксида марганца**

Были исследованы различные способы эффективного использования диоксида марганца, который нашёл широкое применение благодаря превосходным оптическим, электрическим, каталитическим, магнитным и электрохимическим свойствам. В промышленности  $MnO_2$  используют как катализатор в различных химических реакциях разложения. В качестве катализатора его можно использовать как в виде порошка, так и в виде нанесённого на инертную подложку слоя наночастиц. При этом нанесенные катализаторы годятся для реакций, протекающих как в жидкой, так и в газовой фазе [86–89].

Для изготовления электрохимических конденсаторов в качестве электродных материалов применяются оксиды переходных металлов,

например, оксид рутения [90]. Однако эти материалы очень дороги, токсичны по своей природе и требуют использования сильных кислых электролитов при производстве (5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), которые ограничивают их промышленное применение. Таким образом, различные оксиды металлов, такие как NiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub> были исследованы в качестве альтернативных электродных материалов для электрохимических конденсаторов [91–93]. При определённых условиях отжига диоксид электроды на основе диоксида марганца обладают отличными псевдоемкостными характеристиками и высокой циклической стабильностью [94,95].

В разделе 1.2 Литературного обзора было показано, что диоксид марганца существует в ряде различных полиморфных форм, таких как α-, β-, γ-, ε-, λ- и δ-модификации. Во всех полиморфах MnO<sub>2</sub> основной структурный каркас состоит из краевых или угловых октаэдров MnO<sub>6</sub>, но способ соединения основных октаэдрических MnO<sub>6</sub> различен [96]. Различные перестройки октаэдров MnO<sub>6</sub> приводят к образованию оксидов марганца с туннельными и слоистыми структурами, которые проявляют катионообменные и молекулярно-адсорбционные свойства [97]. Структурные особенности MnO<sub>2</sub> позволяют использовать его для изготовления аккумуляторов [98,99]. Для производства сухих аккумуляторных батарей используется около 0,5 т руды в год. Наиболее распространенные аккумуляторы относятся к углеродно-цинковому типу Leclanché, в котором углерод проявляет свойства положительного полюса. В этом случае диоксид марганца используется в качестве деполяризатора для предотвращения нежелательного выделения газообразного водорода на углероде за счёт протекания следующей реакции:



При этом применяется руда самого высокого качества, поэтому все чаще применяют «синтетический» MnO<sub>2</sub>, обычно получаемый электролитическим путём анодного окисления MnSO<sub>4</sub>.

Цвет диоксида марганца может варьироваться от красного до коричневого или серого оттенков. В связи с этим MnO<sub>2</sub> широко используется

в кирпичной промышленности [100]. В производстве стекла его используют в качестве обесцвечивающего агента [101,102]. Стекло всегда содержит железо, по крайней мере в незначительных количествах, и это придаёт ему зеленоватый цвет; добавление  $\text{MnO}_2$  к расплавленному стеклу даёт красно-коричневый  $\text{Mn}^{3+}$ , который выравнивает поглощение по всему видимому спектру, давая таким образом "бесцветный", т. е. серое стекло. В последнее время соединения селена заменили  $\text{MnO}_2$  в этой области, но последний все еще используется при производстве розового или фиолетового стекла [103].

$\text{MnO}_2$  используется при окислении анилина для получения гидрохинона, который играет важную роль в разработке фотографий, а также в производстве красителей и красок [104,105].

Катализаторы на основе диоксида марганца также находят широкое применение в промышленности. Такие катализаторы широко используются в процессах разложения цианинового красителя, хлорида пинацианола [106], фото-каталитического окисления спиртов и галогенированных углеводородов [107], низкотемпературного окисления оксида углерода [108], окисления  $\text{CO}$  и разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  [109], разложения озона [110], деградации органических загрязнителей в сточных водах [111–114].

Так, диоксид марганца использовали при получении катализатора для очистки фильтрата твердых бытовых отходов анаэробно-анооксидно-аэробным способом [115]. Для предварительного окисления стоков применяли каталитическое озонирование с использованием катализаторов на основе  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ , в качестве подложки использовали активированный уголь. Данный процесс позволил обеспечить высокую эффективность разложения тугоплавких загрязнителей. Схема очистки показана на Рисунке 1.13.

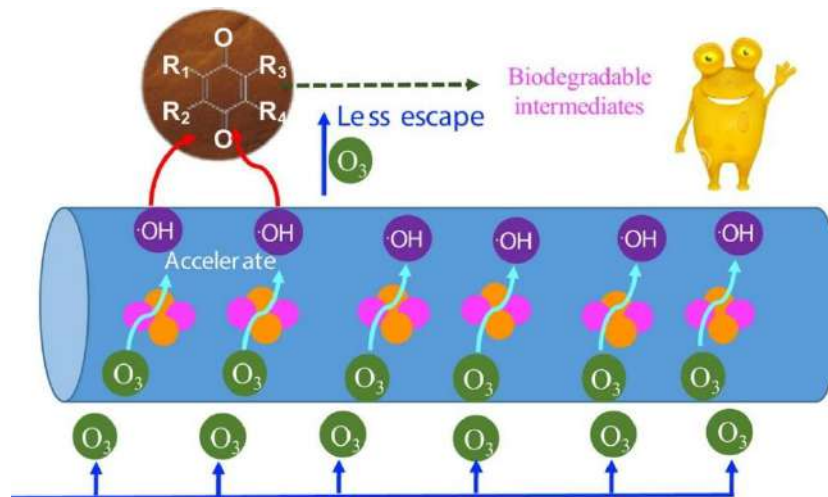


Рисунок 1.13 – Схема очистки фильтрата твердых бытовых отходов комбинированным анаэробно-аноксияэробным способом с использованием катализатора  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$  [115]

Наностержни  $\alpha\text{-MnO}_2$  [114] проявляют высокую каталитическую активность в процессе разложения метиленового синего в присутствии восстановителя (боргидрида натрия). Полученный  $\alpha\text{-MnO}_2$  стабилен, его можно использовать несколько раз (до четырех повторных циклов с конверсией, достигающей 92%). Схема получения катализатора представлена на Рисунке 1.14.

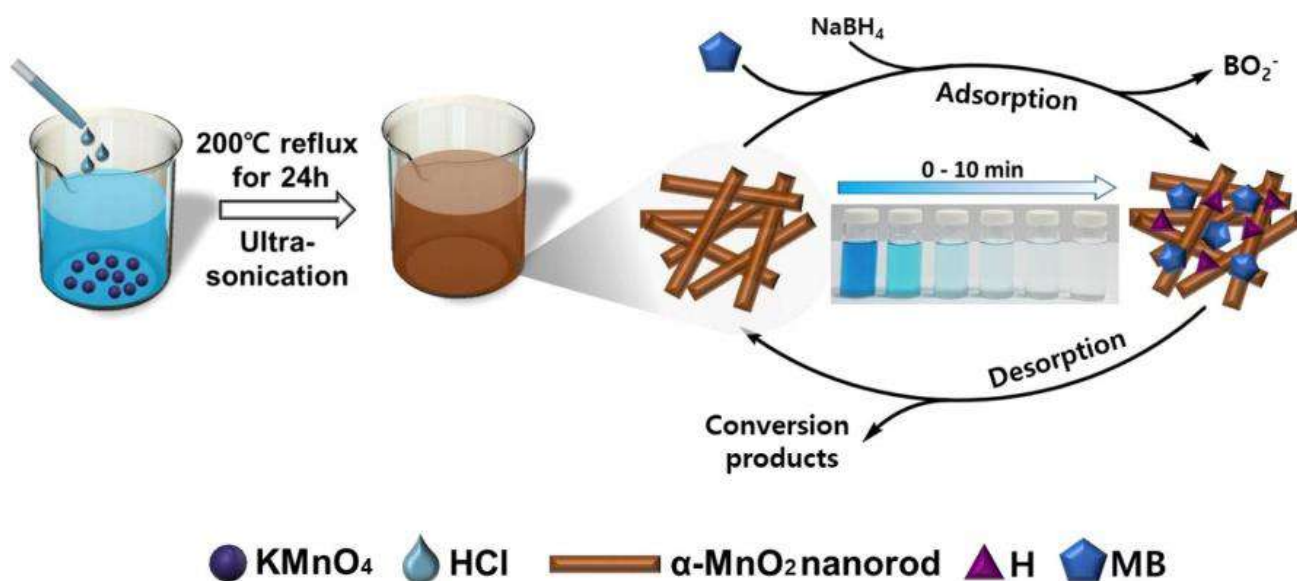


Рисунок 1.14 – Схема получения катализатора на основе  $\text{MnO}_2$  [114]

Таким образом, материалы на основе диоксида марганца находят применение в различных областях. Наиболее широко используются кислородсодержащие соединения марганца в качестве катализаторов для гетерогенного катализа. Проведение исследований и разработка новых катализаторов, повышение их эффективности предполагает, прежде всего, развитие одного из самых перспективных направлений в этом отношении – нанотехнологии, что позволит увеличивать удельную поверхность катализаторов, а также контролировать размер и форму частиц.

### **1.5. Выводы из литературного обзора**

На основании проведённого анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Диоксид марганца появляется в ряде различных полиморфных форм, имеющих структурные особенности. Благодаря своим превосходным оптическим, электрическим, каталитическим, магнитным и электрохимическим свойствам  $MnO_2$  находит широкое применение в различных областях науки и техники;
2. Существует множество способов получения наночастиц и наноматериалов на основе диоксида марганца, однако золь-гель технология по-прежнему остаётся самым простым и доступным методом;
3. Существует большое количество литературных данных о получении золь-гелей диоксида марганца, однако практически отсутствуют данные, которые посвящены устойчивости гидрозоль-гелей  $MnO_2$ ;
4. Устойчивость гидрозоль-гелей может определяться не только силами электростатического отталкивания, но и структурными силами. На агрегативную устойчивость гидрозоль-гелей существенно влияет ионная сила и pH дисперсионной среды.

## 2. Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов

### 2.1. Исходные материалы

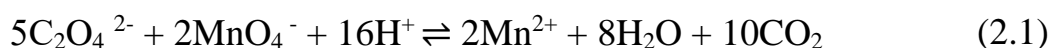
В качестве исходных реактивов в работе использовались следующие реактивы:

- перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  х.ч., ГОСТ 20490-75;
- пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  мед., ГОСТ 177-18;
- марганец (II) хлористый 4-водный  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ГОСТ 612-75;
- оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  х.ч., ГОСТ 5839-77;
- серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  х.ч., ГОСТ 4204-04;
- хлорид калия  $\text{KCl}$ , ГОСТ 4568-95;
- сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ГОСТ 4166-76;
- сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ГОСТ 4145-74.

### 2.2. Методики проведения экспериментов

#### 2.2.1. Определение концентрации раствора $\text{KMnO}_4$

Для определения концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  использовали обратное титрование раствором оксалата натрия в сернокислой среде. При этом протекает следующая реакция:



Для определения концентрации исходный раствор  $\text{KMnO}_4$  ~5% масс. разбавляли в 10 раз. В колбу для титрования вносили 10 мл раствора оксалата натрия и 10 мл раствора серной кислоты 1 М. Колбу нагревали на плитке до запотевания стенок, затем по капле добавляли  $\text{KMnO}_4$ , тщательно размешивая каждую каплю до полного исчезновения окраски. Колбу подогревали до запотевания стенок по мере остывания. Титровали до появления устойчивой в течение минуты бледно-розовой окраски. Титрование проводили до трех сходящихся результатов во втором знаке после запятой.

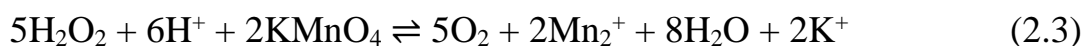


Концентрацию исходного раствора перманганата калия определяли по формуле:

$$C_{(KMnO_4)} = 10 \cdot \frac{5 \cdot C_{(Na_2C_2O_2)} \cdot V_{(Na_2C_2O_2)}}{2 V_{(KMnO_4)}} \quad (2.2)$$

### **2.2.2. Определение концентрации пероксида водорода**

Для определения концентрации раствора  $H_2O_2$  использовали прямое титрование раствором перманганата калия в кислой среде. При этом протекает следующая реакция:



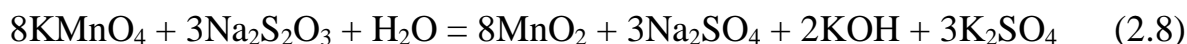
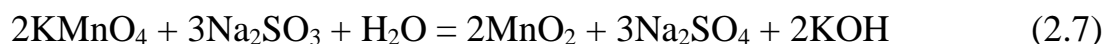
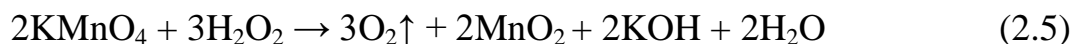
К 20 мл раствора пероксида водорода прибавляли 5мл  $H_2SO_4$  1 М и титруют стандартизированным раствором перманганата калия с концентрацией 0,1 М до появления слабо-розового окрашивания.

Концентрацию раствора пероксида водорода определяли по формуле:

$$C_{(H_2O_2)} = \frac{5 \cdot C_{(KMnO_4)} \cdot V_{cp(KMnO_4)}}{2 V_{(H_2O_2)}} \quad (2.4)$$

### **2.2.3. Синтез зольей $MnO_2$**

Для синтеза зольей диоксида марганца использовали окислительно-восстановительные реакции перманганата калия со следующими восстановителями: хлорид марганца, пероксид водорода, сульфит натрия и тиосульфат натрия.



Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, перманганата калия и реагентов рассчитывали исходя из концентрации растворов реагентов

и перманганата калия, а также требуемых объема золя, концентрации  $\text{MnO}_2$  и мольного отношения. Синтез проводили при интенсивном перемешивании в течение 10 минут.

#### **2.2.4. Определение величины рН**

Определение рН проводили на приборе рН-meter Checker1 фирмы «Нанпа». Калибровку прибора проводили с использованием буферных растворов с рН=4,00; 6,86; 9,00. Точность определения составляла  $\pm 0,01$  единицы рН. Все измерения проводились при перемешивании. Для получения зольей с требуемой величиной рН дисперсионной среды, величину рН регулировали добавками водного раствора аммиака и азотной кислоты. Концентрация данных растворов выбиралась таким образом, чтобы разбавление исходной системы не превышало 1 % об.

#### **2.2.5. Определение концентрации зольей $\text{MnO}_2$**

Для определения концентрации использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Его относительная погрешность не превышала 1%.

Перед измерения проводили ультрафильтрацию в ультрафильтрационной ячейке с полимерной мембраной УПМ-450. Большинство ультрафильтратов зольей были прозрачными, ультрафильтраты зольей с концентрациями 0,02 и 0,024 % масс. имели розовый оттенок. На следующий день эти ультрафильтраты становились прозрачными, при этом на дне появлялись частицы. Для растворения частиц в ультрафильтрат добавляли азотную кислоту (1 моль/л).

#### **2.2.6. Измерение оптической плотности водных растворов и дисперсий**

Измерение оптической плотности проводили на фотоколориметре ФЭК56ПМ в диапазоне длин волн 400-650 нм. При этом использовали кюветы различной толщины: 1, 3, 5,10 мм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Экспериментально было подтверждено, что все исследованные системы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера, и поэтому при анализе данных все результаты приводили к

одной толщине кюветы. Спектры поглощения водных растворов снимали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре LEKI SS2 110UV в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя, равной 10 мм в диапазоне длин волн 200-900 нм. Точность установки длины волны составляет  $\pm 0,3$  нм.

### **2.2.7. Измерение дзета-потенциала**

Измерение дзета-потенциала проводили на приборе PHOTOCOR Compact-Z, используя стандартные круглые кюветы 15x45 мм объемом 4 мл. Относительная погрешность измерения составляла  $\pm 1\%$ .

### **2.2.8. Исследование агрегативной устойчивости золей**

Исследование агрегативной устойчивости золей в присутствии электролитов проводили турбидиметрическим методом с использованием фотоколориметра ФЭК-56ПМ при длинах волн проходящего света, лежащих в диапазоне 400-650 нм в кюветах толщиной от 1 до 3 мм, в зависимости от оптической плотности исследуемых проб. Относительная погрешность метода составляла 4 %. Измерения оптической плотности системы проводили через одну минуту после смешения раствора электролита с гидрозолем. Концентрация электролита, при которой достигалось максимальное значение оптической плотности, называется порогом быстрой коагуляции [116].

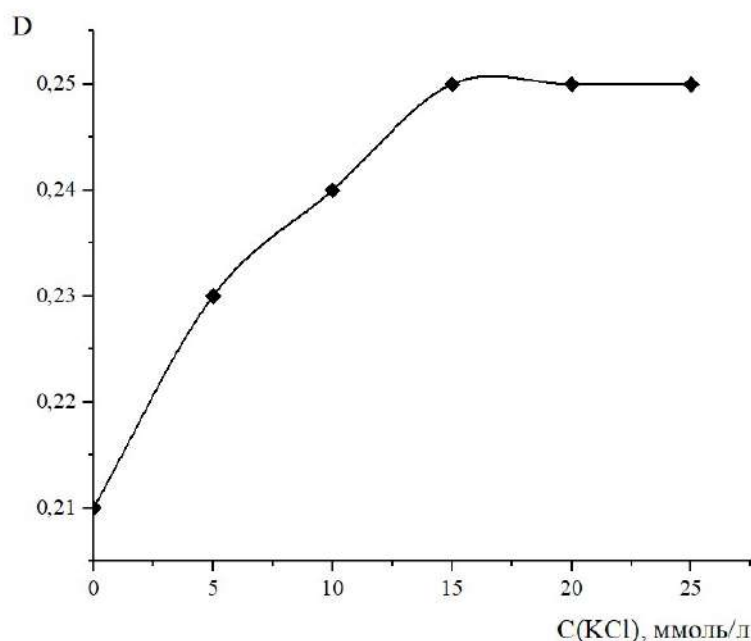


Рисунок 2.1 – Определение порога быстрой коагуляции.

Пример определения порога быстрой коагуляции представлен на Рисунке 2.1. Для определения интервала значений рН, в котором синтезированные золи обладают агрегативной устойчивостью, измеряли оптическую плотность зольей, имеющих различные значения рН дисперсионной среды. Золи с более низкими и высокими значениями рН, по сравнению с исходными, получали добавлением растворов соляной кислоты и гидроксида калия соответственно.

### **2.2.9. Определение формы и размера частиц**

Форма и размер частиц диоксида марганца были определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотографии частиц были получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы Carl Zeiss в ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова.

### **2.2.10 Термический анализ образцов и определение химического состава порошков методом рентгенофазового анализа**

Комплексный термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q-1500 D фирмы «МОМ» (Венгрия) в воздушной среде в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5 °С/мин. Анализ проводили в открытых корундовых тиглях. Химический состав частиц порошков определяли на основе рентгенограмм, полученных с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Идентификация фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

### **2.2.11. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)**

Морфологию поверхности, толщину слоя и элементный состав образцов мембран оценивали по микрофотографиям, полученным 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.

### **2.2.12. Определение удельной поверхности образцов**

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t (Micrometrics, USA) [117]. Метод основан на адсорбции азота из его смеси с газом носителем (гелием) при температуре жидкого азота. Данный метод отличается простотой аппаратного оформления и позволяет быстро измерять удельную поверхность материалов в широком интервале величин от 0,1 до 500 м<sup>2</sup>/г. Образцы мембран дробили на куски, наибольший размер которых не превышал 1 см, после чего выдерживали при температуре 250 °С в течение 6 часов для удаления физически адсорбированной воды. Для определения удельной поверхности нанесённого слоя или покрытия  $S_{уд,сл}$  использовали формулу:

$$S_{уд,сл} = \frac{S_{сл}}{m_{сл}} = \frac{S_{уд,мем} \cdot m_{мем} - S_{уд,подл} \cdot m_{подл}}{m_{мем} - m_{подл}} \quad (2.9)$$

где  $S_{уд,мем}$ ,  $S_{уд,подл}$  – удельные поверхности мембраны и подложки, соответственно, м<sup>2</sup>/г;  $m_{мем}$ ,  $m_{подл}$ ,  $m_{сл}$  – массы мембраны, подложки и слоя, соответственно, г;  $S_{сл}$  – площадь поверхности слоя, м<sup>2</sup>.

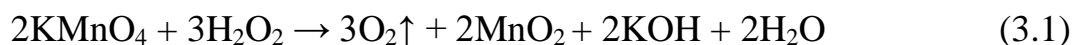
### 3. Экспериментальная часть

Для синтеза золей диоксида марганца использовали окислительно-восстановительные реакции перманганата калия с одним из четырёх реагентов (хлорид марганца, пероксид водорода, сульфит натрия и тиосульфат натрия).

#### 3.1. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием пероксида водорода

Для получения нанесенных слоев было необходимо разработать методику синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца (золей). Большинство методик получения наночастиц ориентированы на получение высокодисперсных порошков – после синтеза частицы агрегируют и формируют осадок. В процессе работы была модифицирована методика получения водных дисперсий, разработанная в Институте общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси, для возможности получения агрегативно устойчивых золей [57].

Синтез золей диоксида марганца проводился при взаимодействии перманганата калия и пероксида водорода согласно реакции:



В работе [118] использовали дробное введение пероксида водорода, в количествах, близких к стехиометрическим. Предварительные эксперименты показали, что при концентрации раствора перманганата калия 0,1 % масс. и быстром добавлении раствора пероксида водорода в системе формируются наноразмерные частицы диоксида марганца. При стехиометрических количествах исходных компонентов добавленного пероксида водорода недостаточно для того, чтобы восстановить весь перманганат калия.

Вероятно, это связано с тем, что диоксид марганца является высокоэффективным катализатором разложения пероксида водорода, и его большая часть разлагается на поверхности наноразмерных частиц:



Для обеспечения более полного перехода перманганата калия в диоксид марганца было принято решение использовать избыток пероксида водорода.

Необходимые для синтеза объемы дистиллированной воды, перманганата калия и реагентов рассчитывали исходя из концентрации растворов реагентов и перманганата калия, а также требуемых объема золь, концентрации  $MnO_2$  и мольного отношения. В колбу наливали рассчитанный объем дистиллированной воды. Затем добавляли рассчитанный объем  $KMnO_4$ , раствор помещали на магнитную мешалку, перемешивали, после чего при перемешивании быстро добавляли рассчитанный объем  $H_2O_2$ .

Для изучения влияния мольного соотношения реагентов на свойства золь были синтезированы образцы золь в одинаковых условиях. В проведенных экспериментах большое внимание уделяли определению точных концентраций реактивов. Раствор перманганата калия перед титрованием нагревали в течение трех часов и фильтровали через стекловату. Точную концентрацию пероксида водорода определяли непосредственно перед использованием. Остаточную концентрацию марганца в дисперсионной среде определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Мольное соотношение реагентов  $[H_2O_2]:[KMnO_4]$  варьировали от 4,00 до 6,00 моль/моль. Все синтезированные системы представляли собой однородные темно-коричневые жидкости, опалесцирующие в тонком слое, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель.

На первом этапе для определения оптимального времени проведения синтеза были проведены кинетические эксперименты. В качестве измеряемых параметров были выбраны объем кислорода, выделяемого в ходе реакции, изменение водородного показателя pH и электропроводности дисперсионной среды в зависимости от времени синтеза.

Рассчитанное количество раствора пероксида водорода при перемешивании быстро вносили в колбу, закрывали крышку и включали секундомер. Объем кислорода измеряли при помощи газометрической установки, схема которой приведена на Рисунке 3.1.

Типичные зависимости объема выделившегося кислорода от времени при различных мольных соотношениях компонентов приведены на Рисунке 3.2.

Следует отметить, что это зависимости суммарного объема кислорода – выделившегося как в ходе реакции образования диоксида марганца, так и в ходе разложения избытка пероксида водорода на наночастицах. Для сохранения агрегативной устойчивости золь необходимо перемешивать систему до полного разложения пероксида водорода, что соответствует времени, за которое выделяется максимальный объем кислорода.

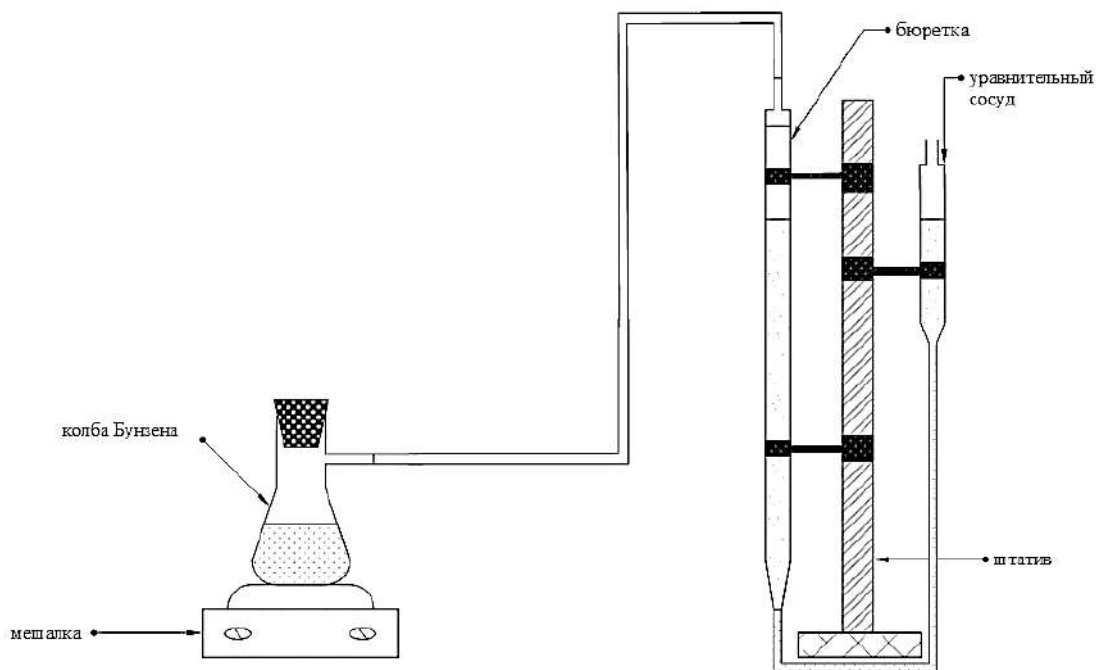


Рисунок 3.1 – Газометрическая установка для измерения объема выделения кислорода.

Анализ полученных данных показал, что, хотя для каждого синтеза объем кислорода монотонно возрастает, зависимость времени синтеза от мольного соотношения реагентов имеет экстремальный характер. Максимальное время синтеза потребовалось при мольном соотношении 5,4 и составило 24 минуты. В дальнейшем все синтезы проводили в течение 25 минут.



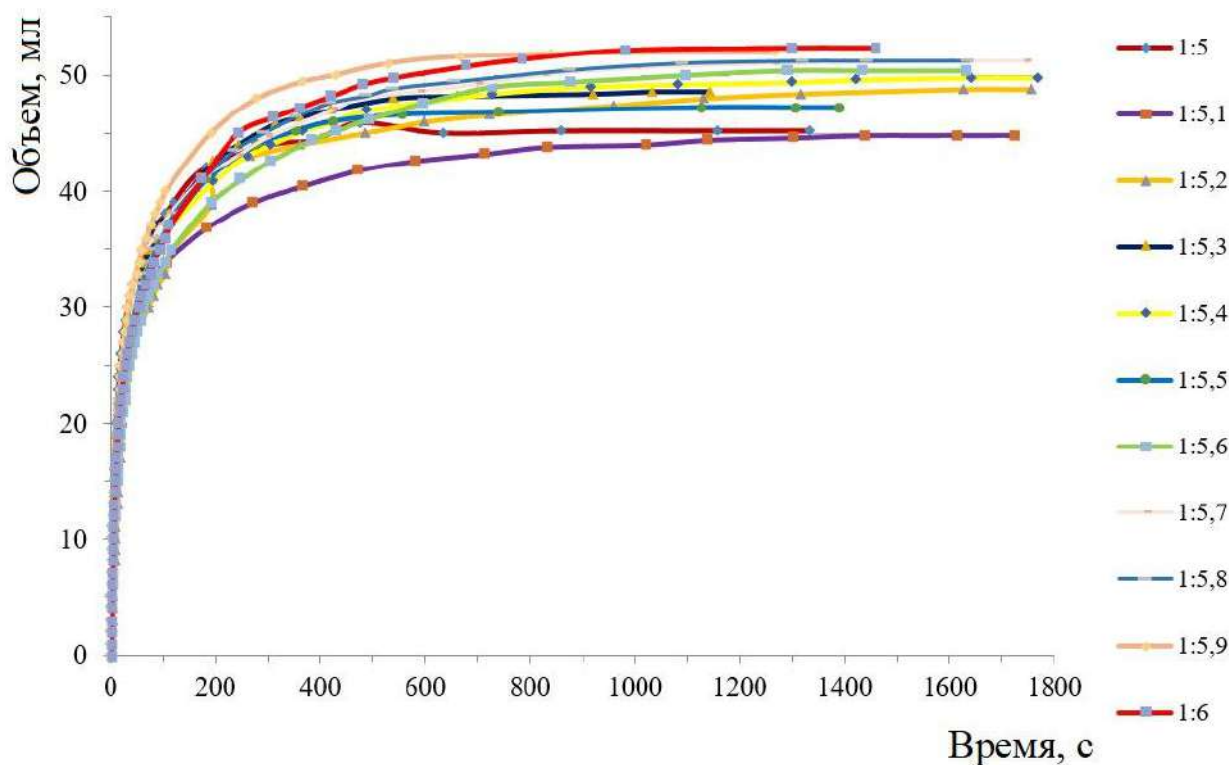
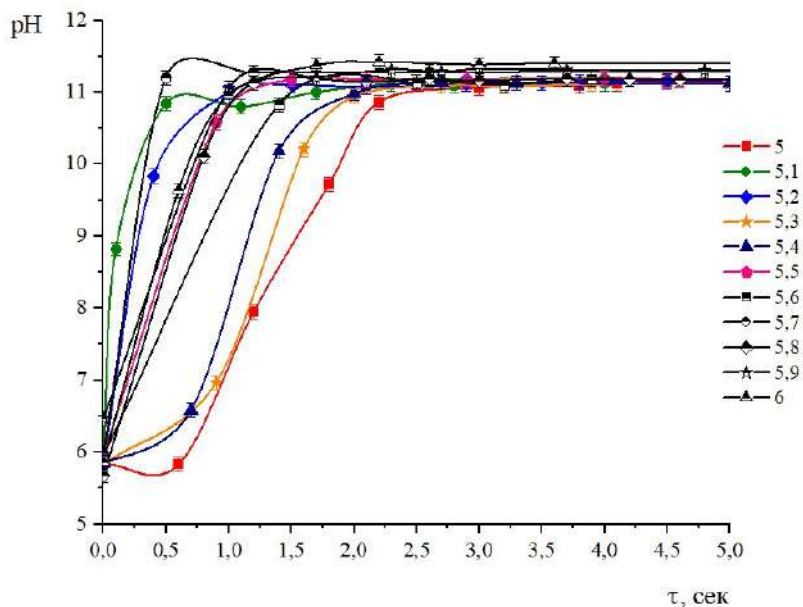


Рисунок 3.2 – Зависимости объема выделившегося кислорода от времени синтеза золей с суммарной концентрацией в пересчете на  $[\text{MnO}_2] = 0,1 \%$  масс.

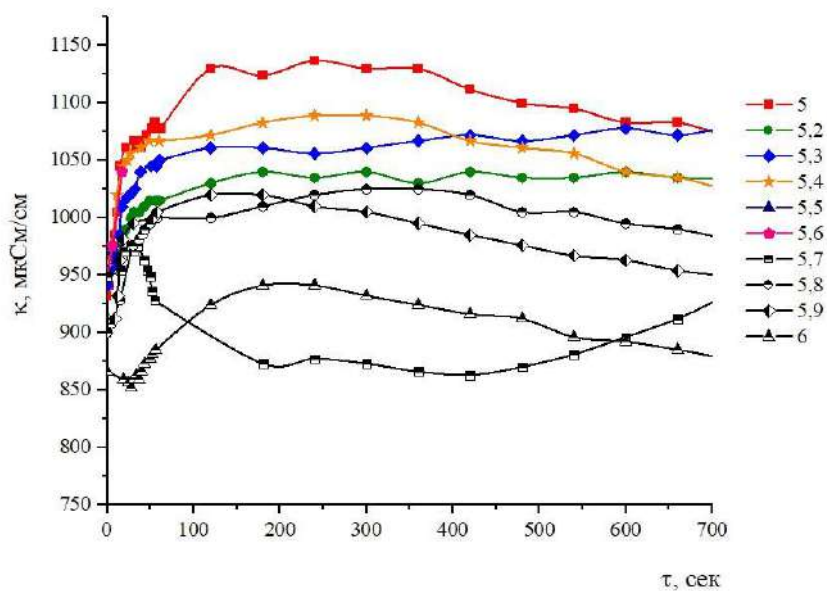
На следующем этапе были получены зависимости изменения величины рН и электропроводности дисперсионной среды в ходе синтеза золей. Эти величины изменяются только в ходе реакции образования диоксида марганца. Синтез проводили в открытой емкости, показания приборов фиксировали при помощи видеокамеры с частотой 30 кадров в секунду. В дальнейшем видеозапись расшифровывали и строили зависимость рН и электропроводности от времени с точностью до десятой доли секунды. На Рисунке 3.3 были приведены зависимости величины рН (а) и электропроводности дисперсионной среды (б) от времени проведения реакции для золей, синтезированных при различных мольных соотношениях  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

На Рисунке 18 приведены начальные участки зависимостей. Как видно из зависимости рН от времени, формирование наночастиц заканчивается в течение нескольких секунд от начала синтеза. Значения электропроводности

становятся постоянными через 2 минуты после начала синтеза. Колебания электропроводности связаны с погрешностями измерений в связи с активным выделением кислорода в ходе реакции.



(a)



(б)

Рисунок 3.3 – Зависимость величины рН (а) и электропроводности дисперсионной среды (б) от времени проведения реакции для золей, синтезированных при различном мольном соотношения  $[H_2O_2]:[KMnO_4]$ , с суммарной концентрацией в пересчете на  $[MnO_2] = 0,1 \%$  масс.

В ходе эксперимента были синтезированы образцы дисперсных систем с концентрацией 0,1% масс. в пересчете на  $[\text{MnO}_2]$  в широком диапазоне мольных соотношений. Было установлено, что при мольных соотношениях  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  менее 4,00 моль/моль системы представляют собой системы с большим содержанием перманганата калия в дисперсионной среде, и подробно не изучались. На Рисунке 3.4 приведена зависимость остаточного содержания марганца в дисперсионной среде золя, анализ которой показывает, что максимально полный переход перманганат-аниона в нерастворимую форму (диоксид марганца) происходит при мольном соотношении компонентов 5,3 моль/моль. Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода не приводит к существенным изменениям содержания марганца в дисперсионной среде.

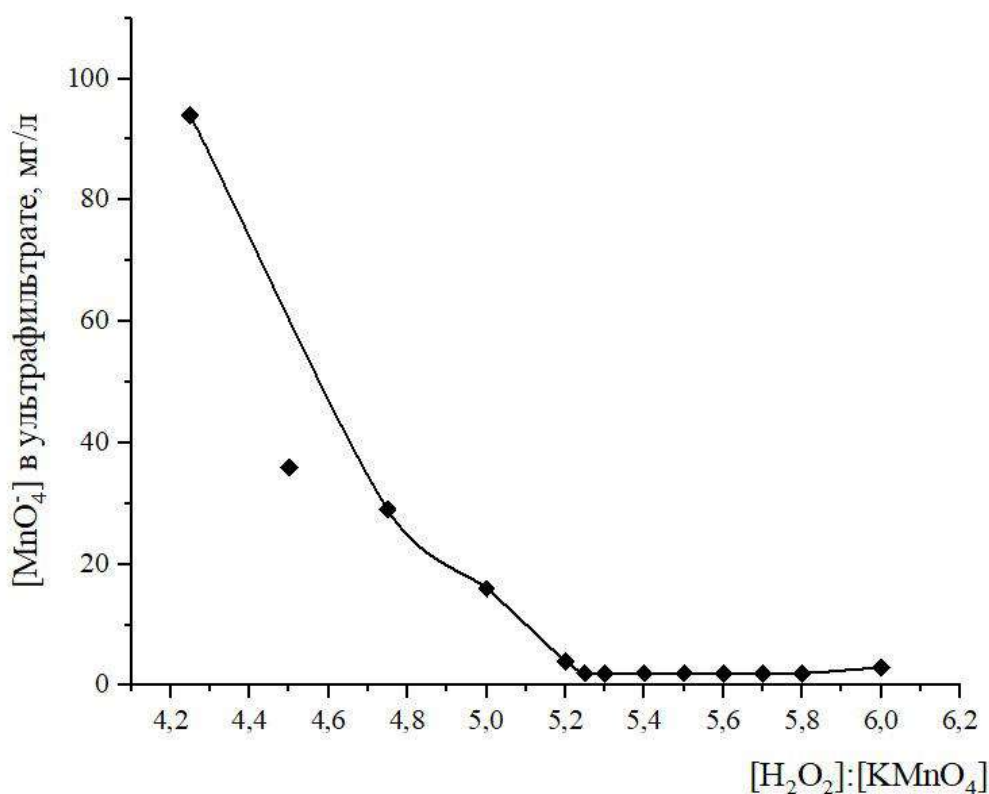


Рисунок 3.4 - Зависимость остаточного содержания марганца в дисперсионной среде золя от мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

$[\text{MnO}_2] = 0,1 \text{ \% масс.}$

Системы, синтезируемые по рассматриваемой методике, имеют щелочной pH. Это обусловлено образующимся в результате реакции KOH. В зависимости от мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  величина pH дисперсионной среды свеже синтезированного золя .лежит в интервале от 11,6 до 11,8.

Была сделана попытка количественно охарактеризовать влияние мольного соотношения реагентов  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  на агрегативную устойчивость полученных систем. На Рисунке 3.5 приведена зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы от мольного соотношения компонентов  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

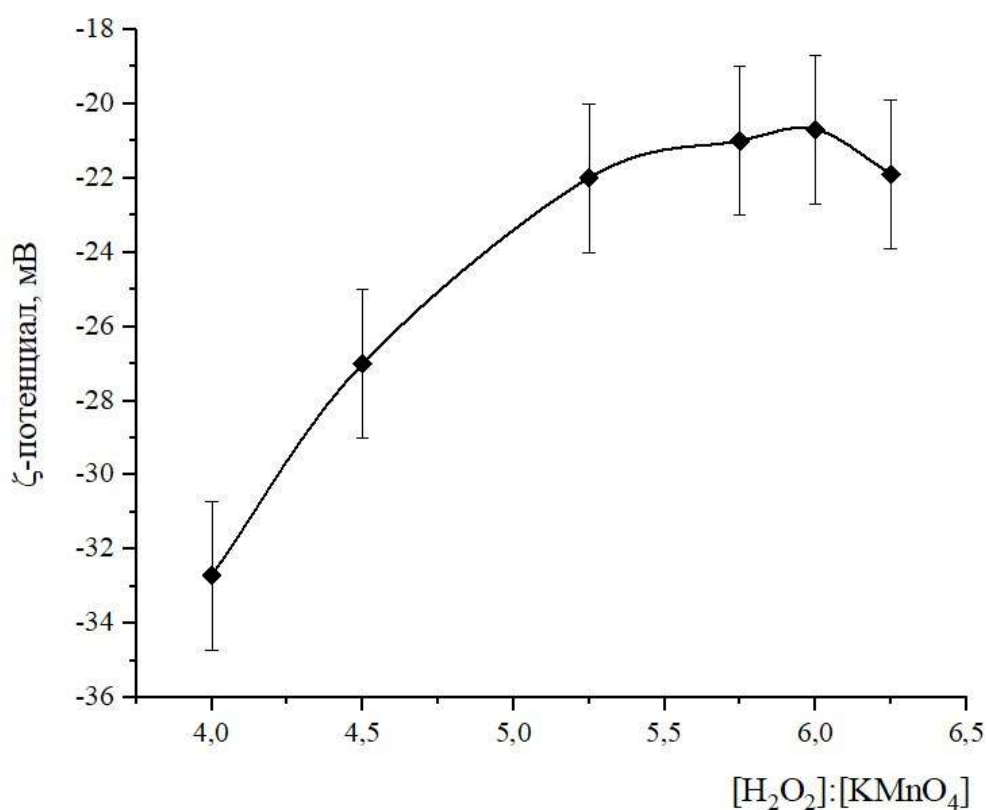


Рисунок 3.5 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы от мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

$[\text{MnO}_2] = 0,1 \text{ \% масс.}$

Как видно из Рисунка 3.5, с увеличением мольного соотношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  электрокинетический потенциал снижается по модулю и сохраняет близкие значения  $-(21\pm 1)$  мВ при повышении мольного соотношения компонентов  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  выше 5,25 моль/моль.

При этом в диапазоне мольных соотношений 5,25-5,75 моль/моль значение порога быстрой коагуляции в присутствии хлорида калия, практически не изменяется и составляет  $(22\pm 3)$  ммоль/л. Измерить порог быстрой коагуляции для золь с большим избытком пероксида водорода не удалось, т.к. золи коагулировали при любых разбавлениях, что говорит об их меньшей устойчивости.

Несмотря на данные различия, все золи, синтезированные при мольных соотношениях  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$  от 4,0 до 7,0 моль/моль сохраняли стабильность дисперсного состава (постоянство оптической плотности во времени в течение нескольких недель). При этом найти корреляцию между мольным соотношением реагентов и оптической плотностью синтезированных систем не удалось. На Рисунке 3.6 приведено изменение оптической плотности систем с суммарной концентрацией 0,2 % масс. в пересчете на  $[\text{MnO}_2]$  от мольного соотношения реагентов, полученное через 11 дней после синтеза. Как видно из рисунка, в диапазоне от 4 до 6 моль/моль оптическая плотность золь практически не зависит от мольного соотношения реагентов.

Таким образом, в ходе проведенной работы была предложена методика синтеза водных дисперсий наночастиц диоксида марганца, сохраняющих свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель. Было определено минимальное мольное соотношение реагентов  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ , позволяющее обеспечить максимально полный переход марганца из ионной формы в нерастворимую (диоксид марганца), которое составило 5,3 моль/моль, и определено, что в диапазоне мольных соотношений от 5,2 до 5,8 золи сохраняют максимальную агрегативную устойчивость.

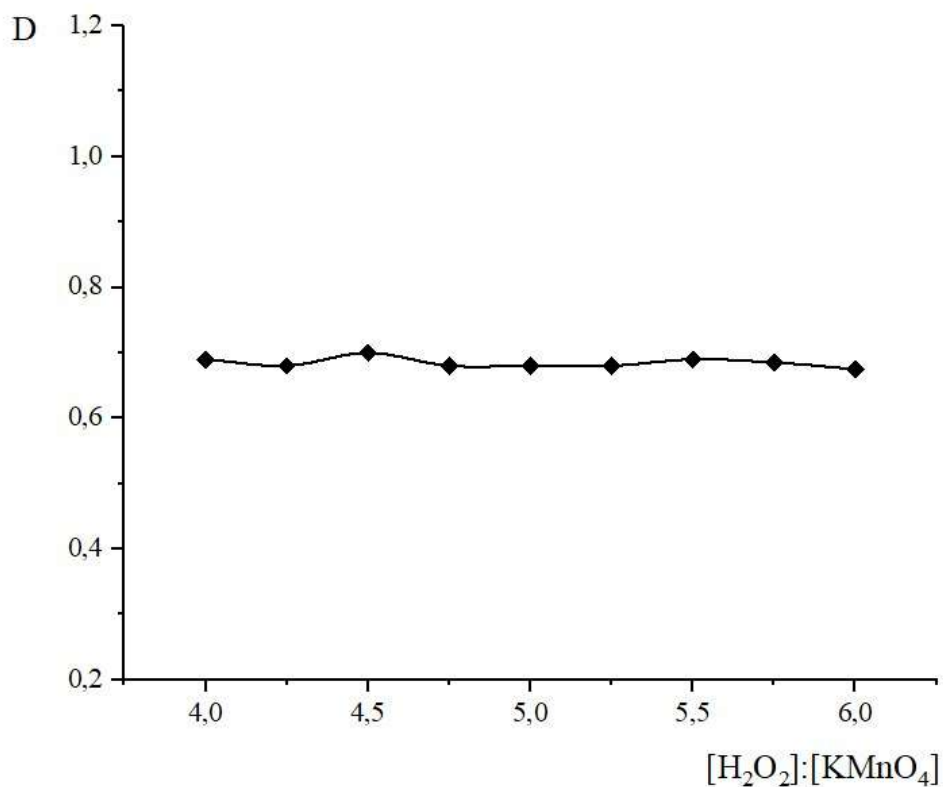


Рисунок 3.6 – Зависимость оптической плотности от мольного соотношения  $[H_2O_2]:[KMnO_4]$  спустя 11 дней после синтеза

Экспериментально было показано, что при мольных соотношениях реагентов  $[H_2O_2]:[KMnO_4]$  5,2-5,8 моль/моль можно достичь концентрации 0,3 % масс. в пересчете на диоксид марганца. При дальнейшем повышении концентрации система теряет свою агрегативную устойчивость в течение суток.

Для объяснения этого факта были синтезированы золи с мольным соотношением реагентов  $[H_2O_2]:[KMnO_4]$  равным 5,6 моль/моль и содержанием диоксида марганца от 0,1 до 0,45% мас. и определена концентрация марганца в дисперсионной среде методом атомно-адсорбционной спектроскопии (Рисунок 3.7).

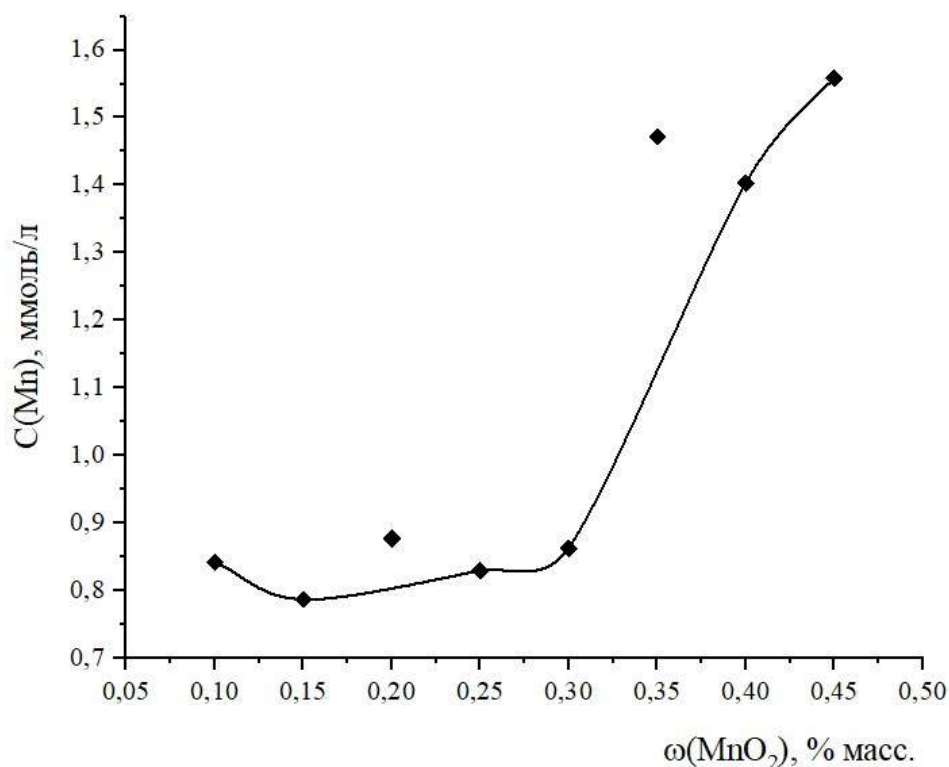


Рисунок 3.7 – Зависимость остаточной концентрации марганца в дисперсионной среде от концентрации гидрозолей диоксида марганца (молярное соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4] = 5,6$ )

Как видно из рисунка, резкое повышение концентрации марганца происходит при увеличении концентрации золя до 0,3% масс. Было высказано предположение, что при высоких концентрациях и, соответственно, значениях величины рН дисперсионной среды более 12 единиц, происходит растворение частиц дисперсной фазы, что приводит к увеличению ионной силы дисперсионной среды и снижению агрегативной устойчивости.

### 3.2. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием хлорида марганца

В работе была использована модифицированная методика получения водных дисперсий, разработанная в Институте общей и неорганической химии Национальной Академии наук Беларуси [57]. В работе [57] использовали

дробное введение хлорида марганца в количествах, близких к стехиометрическим, синтез вели по реакции:



В данной работе для формирования высокодисперсных частиц синтез проводили при взаимодействии перманганата калия и хлорида марганца при быстром смешении компонентов. Реакцию проводили при перемешивании в течение 10 минут.

Для определения влияния мольного соотношения реагентов была синтезирована серия золь с постоянным содержанием марганца в системе  $C(\text{Mn}) = 1,5$  ммоль/л в широком диапазоне мольных соотношений  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$ . Наблюдения показали, что системы с мольным соотношением больше, чем 1,5 неустойчивы – спустя 2-3 минуты частицы коагулируют и оседают на дно, системы с мольным соотношением от 0,825 и выше коагулировали в течение суток. Система с мольным соотношением 0,748 сохраняла устойчивость в течение двух суток. Системы с мольным соотношением 0,670 и меньше сохраняли устойчивость в течение длительного времени. Таким образом, был определен интервал мольных соотношений реагентов  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$  от 0,27 до 0,67 моль/моль, в котором золи сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель.

Для определения размера частиц были синтезированы золи  $\text{MnO}_2$  в интервале мольных соотношений  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,5-1,0$  с шагом 0,05 и концентрацией  $C(\text{Mn})_{\text{в золе}} = 1,5$  ммоль/л. Для определения размеров частиц был использован прибор Photocor Compact-Z, который позволяет получить распределение частиц по размерам (см. пример на Рисунке 3.8). Следует отметить, что прибор определяет средний гидродинамический радиус частицы в жидкой среде, включая толщину двойного электрического слоя.



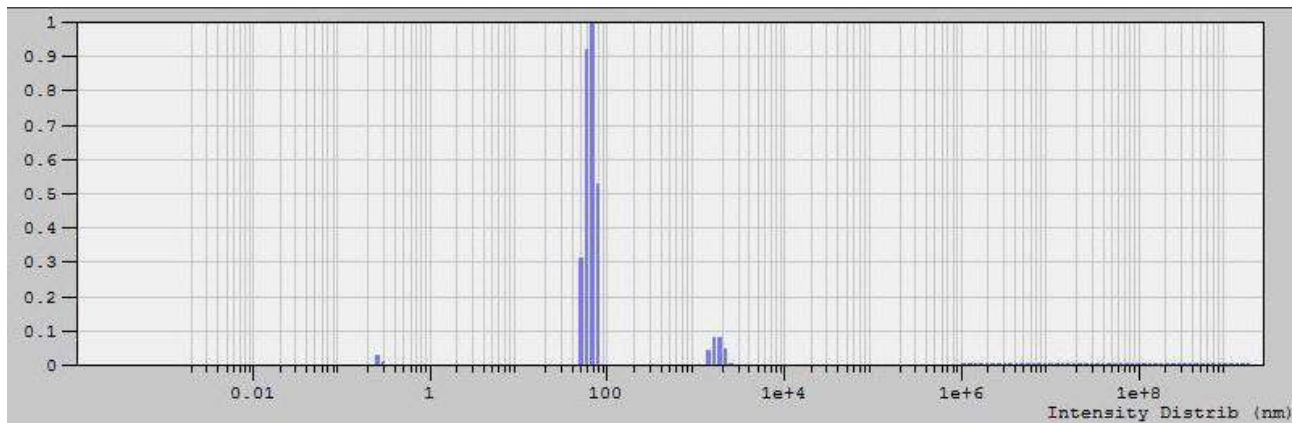


Рисунок 3.8 – Распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

$$[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,60 \text{ моль/моль}, [\text{Mn}] = 1,5 \text{ ммоль/л.}$$

По результатам измерений была построена зависимость наиболее вероятного гидродинамического радиуса от мольного соотношения  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$  (см. Рисунок 3.9). Из рисунка видно, что в исследованном интервале мольных соотношений видна тенденция к увеличению среднего гидродинамического радиуса частиц от 60 до 100 нм с увеличением мольного соотношения  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

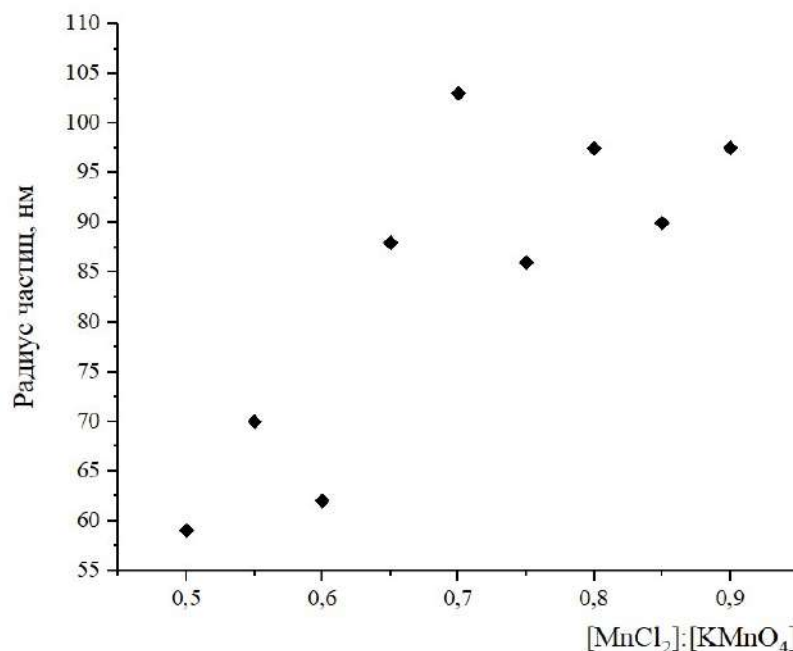


Рисунок 3.9 – Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы зольей от мольного соотношения  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .

$$[\text{Mn}] = 1,5 \text{ ммоль/л.}$$

Системы, полученные по данной методике, имеют кислый рН, обусловленный образующейся в результате реакции соляной кислотой. Зависимость рН от мольного соотношения исходных реагентов приведена на Рисунке 3.10.

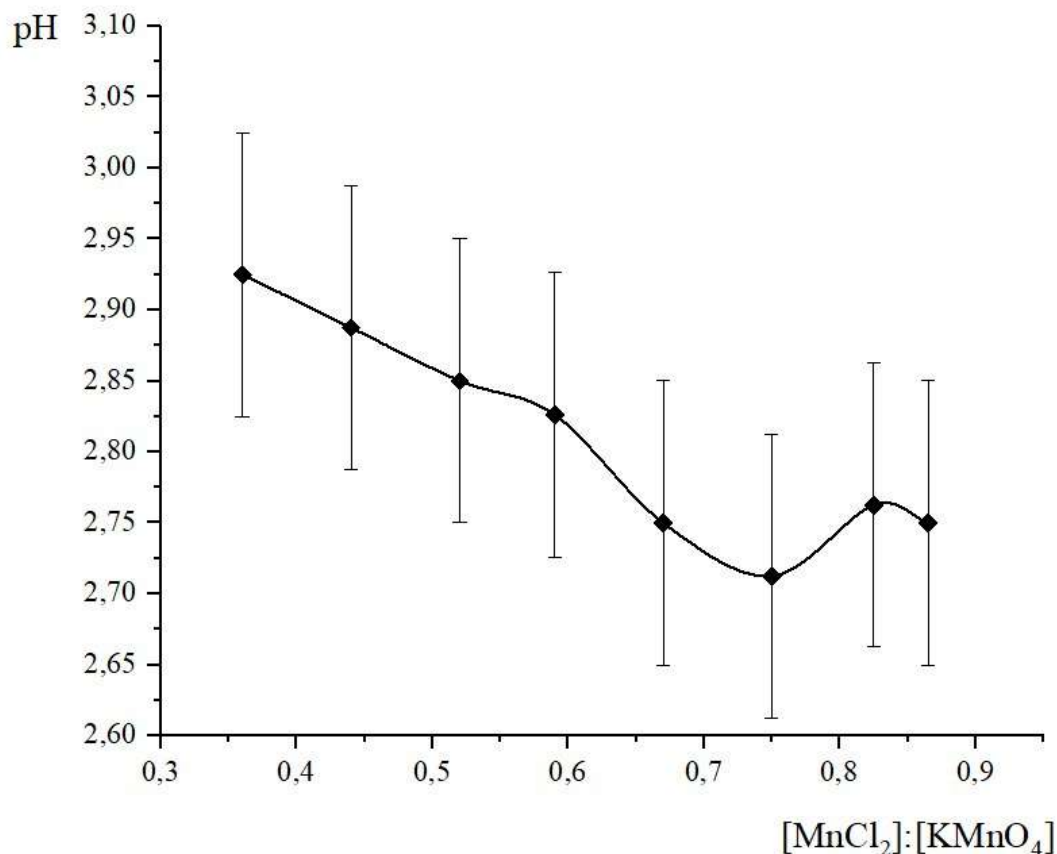


Рисунок 3.10 – Зависимость рН золя от мольного соотношения  $[MnCl_2]:[KMnO_4]$ .  $[MnO_2] = 0,01 \text{ \%масс.}$

Величина рН дисперсионной среды синтезированных золь лежала в интервале от 2,9 до 2,7 единиц, причем при увеличении мольного соотношения реагентов  $[MnCl_2]:[KMnO_4]$  более 0,6 практически не изменялась. Это можно связать с тем, что при мольном соотношении более 0,6 моль/моль начинается растворение частиц под действием соляной кислоты.

Для определения электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы систем были использованы золи  $MnO_2$  в интервале мольных соотношений  $[MnCl_2]:[KMnO_4] = 0,5-1,0$ . Полученная зависимость представлена на Рисунке 3.11. Из рисунка видно, что частицы золя заряжены

отрицательно, и в целом  $\zeta$ -потенциал уменьшается по модулю от (-16) до (-7) мВ с увеличением мольного соотношения  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$ , что хорошо согласуется с предложенной гипотезой.

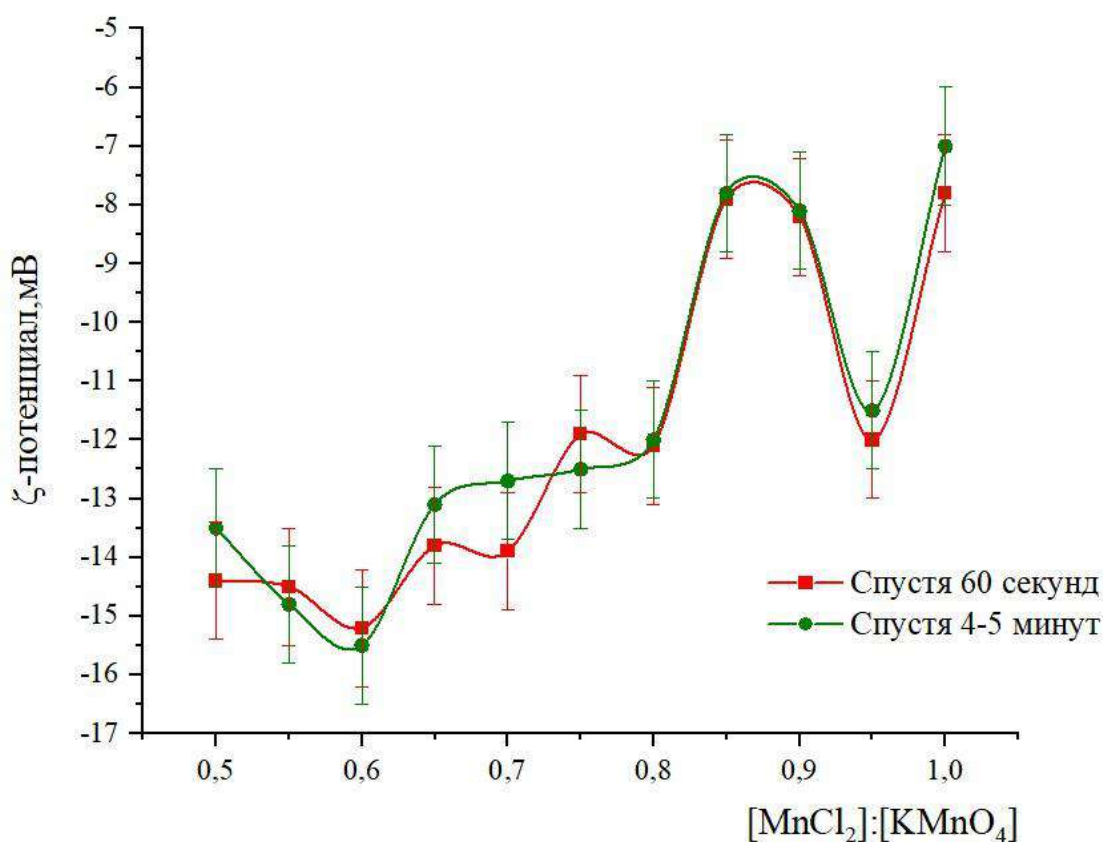


Рисунок 3.11 – Зависимости электрокинетического потенциала от мольного соотношения  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4]$ .  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  % масс.

На основании проведенных экспериментов в качестве оптимального мольного соотношения было выбрано  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$ . Для этих золь характерен максимальный по модулю электрокинетический потенциал, что позволяет предположить максимальную агрегативную устойчивость.

Для дальнейших экспериментов были синтезированы системы с разными концентрациями при фиксированном мольном соотношении  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$ . В системах с концентрацией диоксида марганца 0,020 мас. % и выше в процессе синтеза образовывались крупные агрегаты, и такие системы были неустойчивы. Золь с  $\omega(\text{MnO}_2) = 0,012$  % масс. сохранял стабильность в течение

десяти дней. Системы с концентрацией диоксида марганца 0,01 % масс. и меньше сохраняли устойчивость в течение длительного времени.

Для определения концентрации марганца в ультрафильтрате использовали метод атомно-адсорбционной спектроскопии. Как видно из Рисунка 3.12, резкое повышение концентрации марганца происходит при увеличении концентрации золя до 0,2 % масс. Было сделано предположение, что при увеличении концентрации золя увеличивается не только содержание марганца в ионной форме, но и накапливается соляная кислота, что может приводить к частичному растворению частиц.

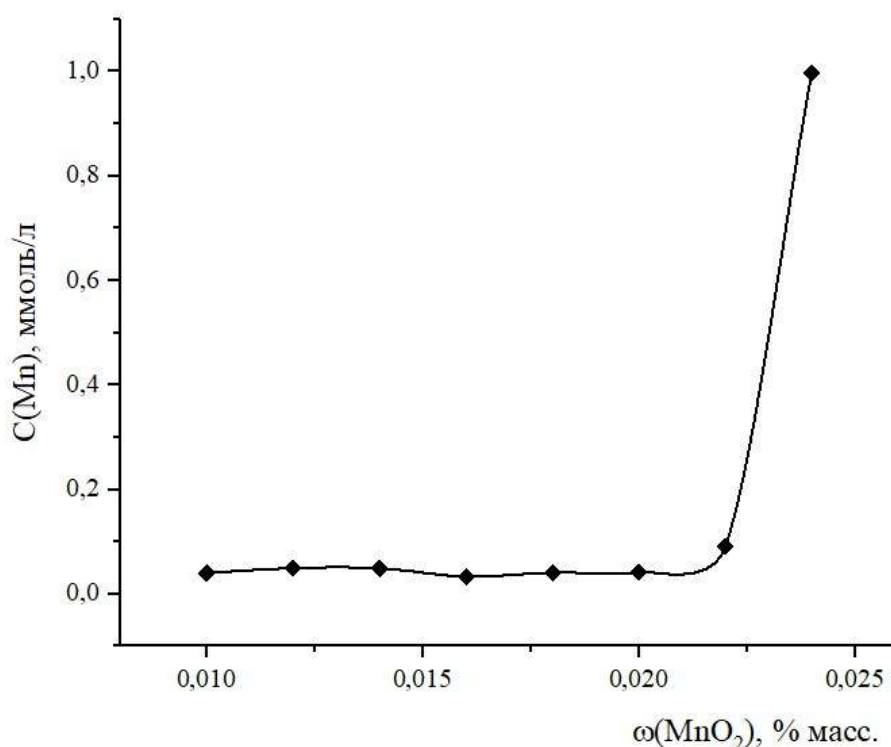
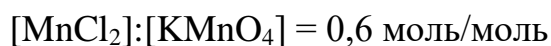


Рисунок 3.12 – Зависимость остаточного содержания марганца в дисперсионной среде золя от концентрации диоксида марганца.



Была сделана попытка определения времени протекания реакции между перманганатом калия и хлоридом марганца. Для этого были измерены зависимости рН и электропроводности от времени с начала синтеза, которые приведены на Рисунках 3.13 и 3.14.

Из рисунков видно, что зависимости выходят на плато спустя 170 секунд после начала синтеза. Отсюда можно сделать вывод, что реакция протекает в течение 3 мин. Все дальнейшие эксперименты проводили с золом диоксида марганца с концентрацией  $\omega(\text{MnO}_2)$  0,008 % масс. и мольным соотношением  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль. Синтез проводили в течение 10 минут.

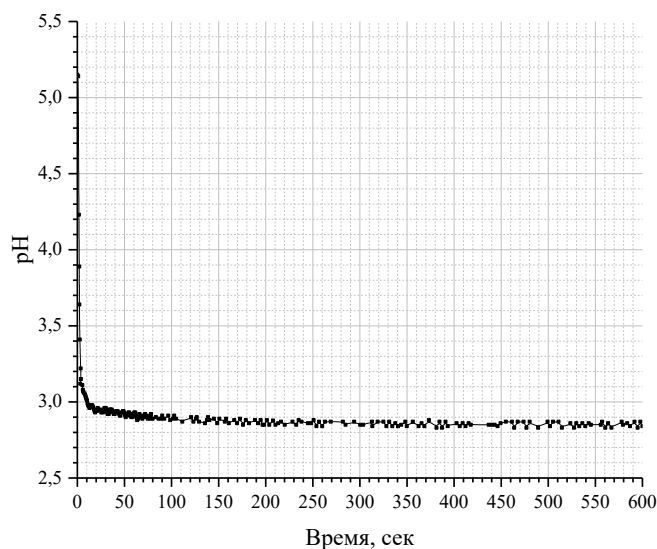


Рисунок 3.13 – Зависимость pH золя от времени синтеза.  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  %масс.

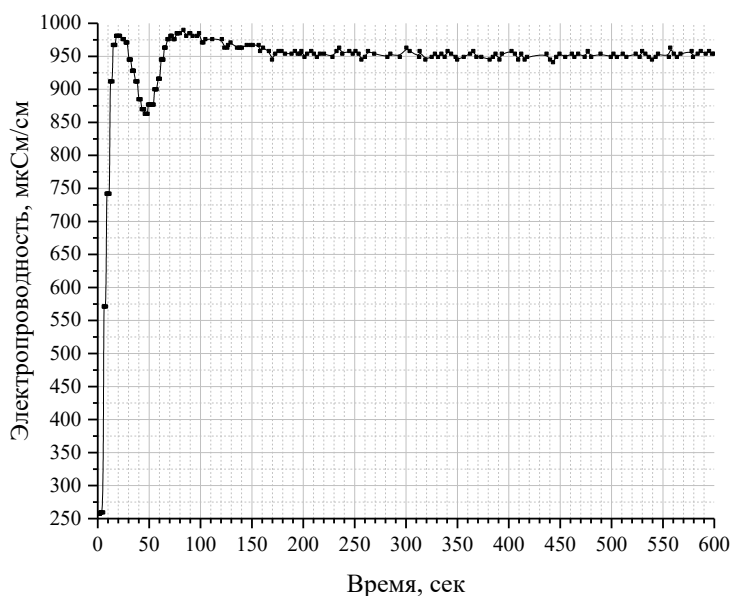
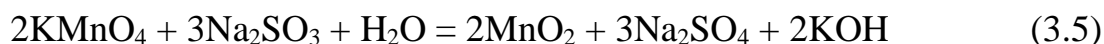
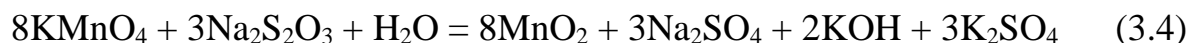


Рисунок 3.14 – Зависимость электропроводности золя от времени синтеза.  $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  %масс.

### 3.3. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца с использованием тиосульфата натрия и сульфита натрия

Золи диоксида марганца получали путём взаимодействия водного раствора перманганата калия с растворами тиосульфата или сульфита натрия, по реакциям:



Предварительные эксперименты показали, что при быстром добавлении раствора  $\text{KMnO}_4$  в раствор тиосульфата натрия при стехиометрическом соотношении реагентов, образующиеся золи сохраняют агрегативную устойчивость более длительное время. Время синтеза составляло 10 минут.

Было установлено, что золи, синтезированные по реакции взаимодействия  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , с концентраций дисперсной фазы ниже, чем 0,03 % масс. сохраняют агрегативную устойчивость более месяца, в то время как золи с концентрацией, лежащей в интервале 0,03-0,05 % масс. сохраняют агрегативную устойчивость в течение недели и менее. Максимальная концентрация диоксида марганца в системе составляла 0,05 % масс., при попытке достичь большей концентрации в системе наблюдалась коагуляция частиц. Значения pH дисперсионной среды лежат в слабокислой области и составляют от 5,1 до 5,9 в зависимости от концентрации золя (Рисунок 3.15).

На Рисунке 3.16 представлена зависимость остаточной концентрации марганца в дисперсионной среде от суммарной концентрации диоксида марганца, полученная методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Как видно из рисунка, начиная с концентрации 0,03 % масс. содержание марганца в дисперсионной среде начинает увеличиваться.

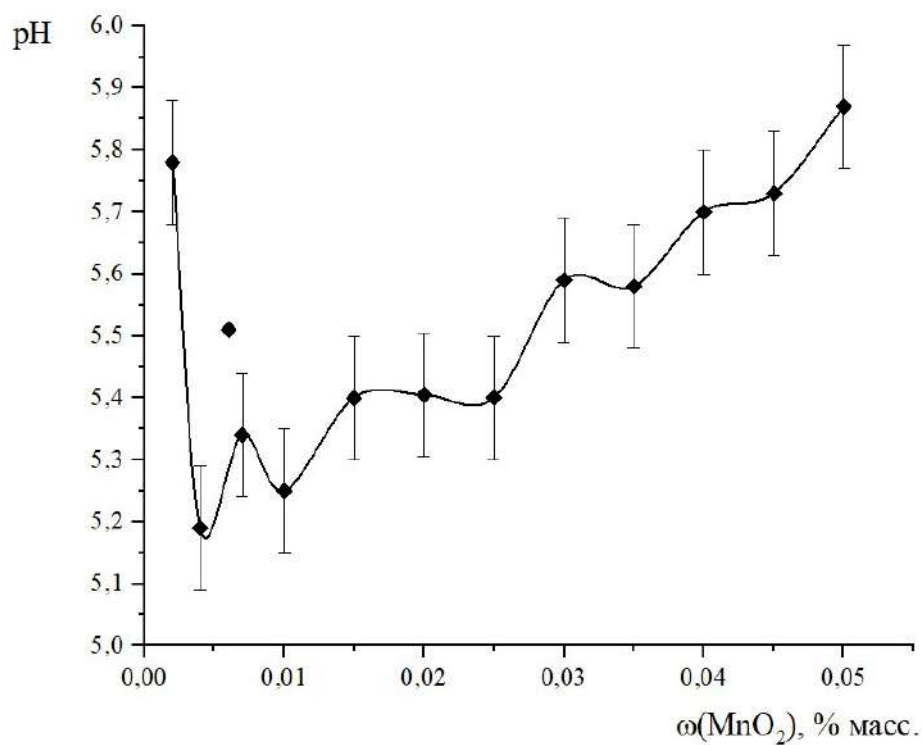


Рисунок 3.15 – Зависимость pH от концентрации гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием тиосульфата натрия

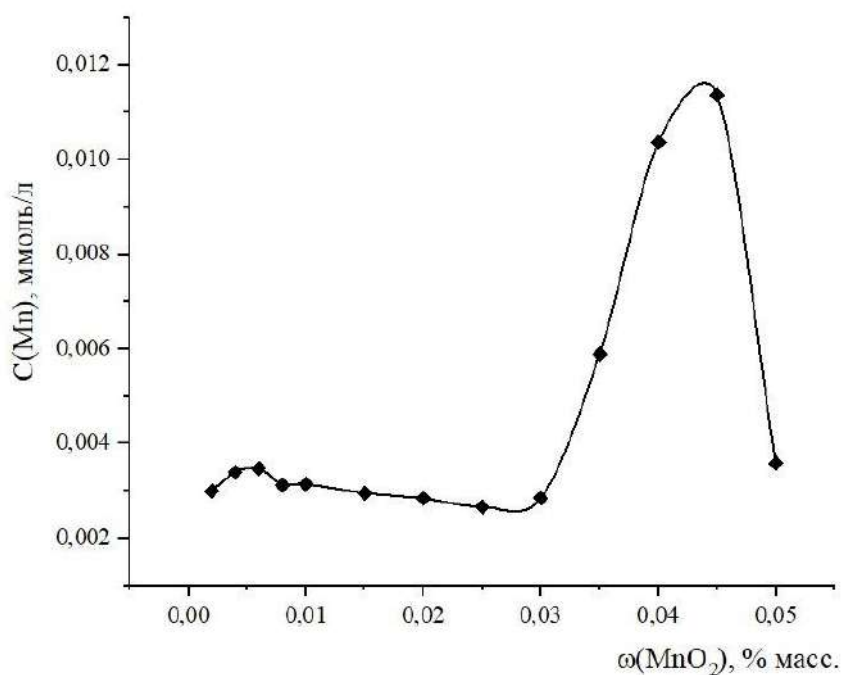


Рисунок 3.16 – Зависимость остаточной концентрации марганца в дисперсионной среде от концентрации гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием тиосульфата натрия

Также были определены электрокинетические потенциалы для золей с различными концентрациями диоксида марганца. Полученная зависимость представлена на Рисунке 3.17. Было установлено, что частицы заряжены отрицательно и дзета-потенциал этих золей составляет  $-(20-24)$  мВ.

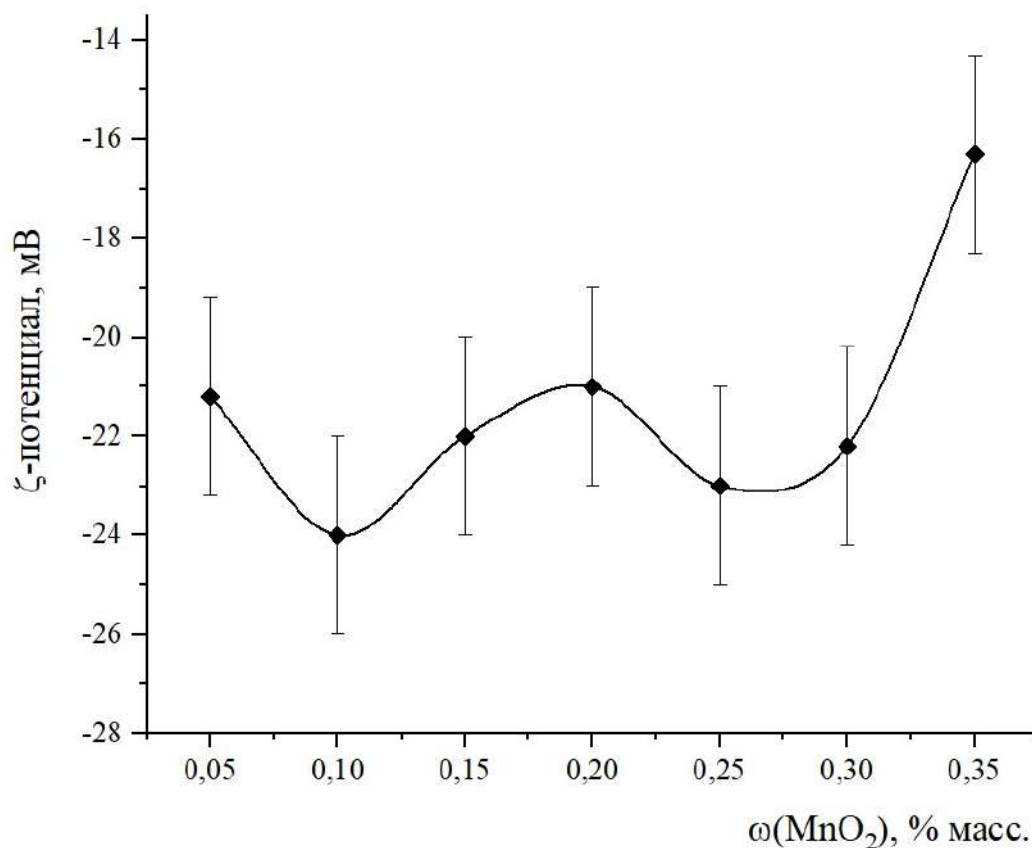


Рисунок 3.17 – Зависимость  $\zeta$ -потенциала от концентрации гидрозолей диоксида марганца

Таким образом, для синтеза было выбрано стехиометрическое соотношение реагентов, и суммарная концентрация золя составляла 0,03 % масс. в пересчете на [MnO<sub>2</sub>].

В отличие от систем, синтезированных в присутствии тиосульфата натрия, золи, синтезированные с использованием сульфита натрия имеют крайне низкую агрегативную устойчивость. Поэтому все исследования золей, приготовленных с использованием сульфита натрия, проводили непосредственно после приготовления.



На Рисунке 3.18 представлена зависимость остаточной концентрации марганца в дисперсионной среде от суммарной концентрации диоксида марганца, полученная методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Как видно из рисунка, при концентрации 0,009% масс. и выше в золях наблюдается увеличение содержания марганца в дисперсионной среде.

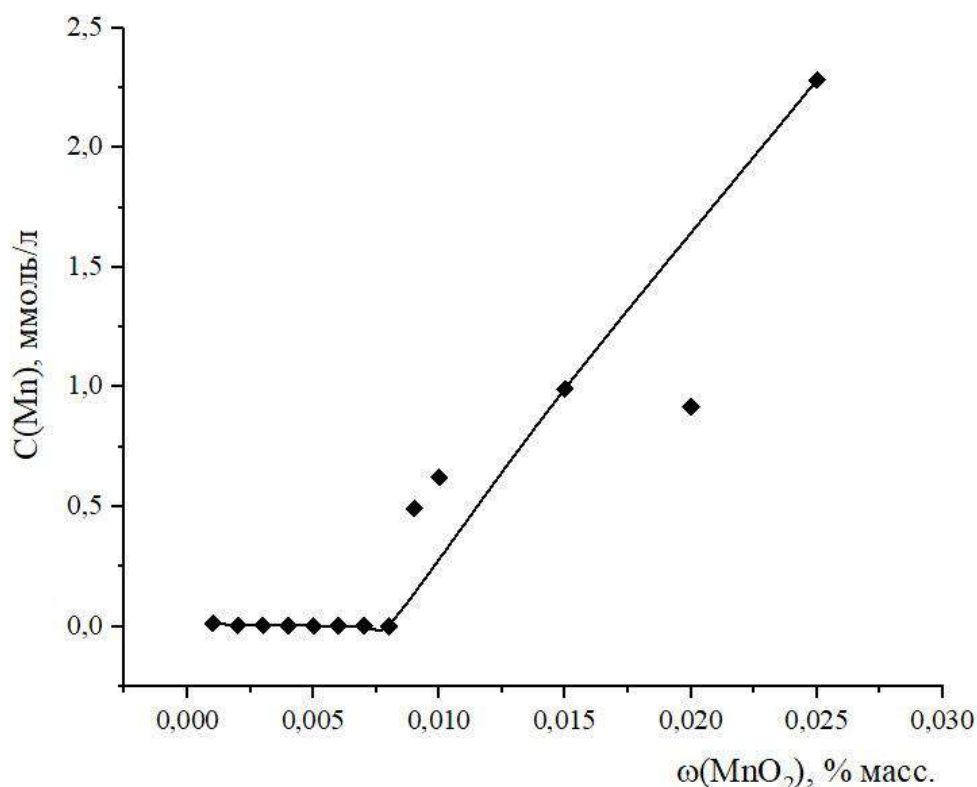


Рисунок 3.18 – Зависимость остаточной концентрации марганца в дисперсионной среде от концентрации гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием сульфита натрия

Еще одним предположением о том, с чем связана потеря агрегативной устойчивости при повышении концентрации золя, было значение рН свежесинтезированного золя. В ходе реакции выделяется гидроксид калия, что ведет к повышению рН дисперсионной среды (см. Рисунок 3.19). Как видно из рисунка, рН дисперсионной среды лежит в

щелочной области (более 11 единиц рН), а для золей с концентрацией 0,01% величина рН достигает 11,5 единиц.

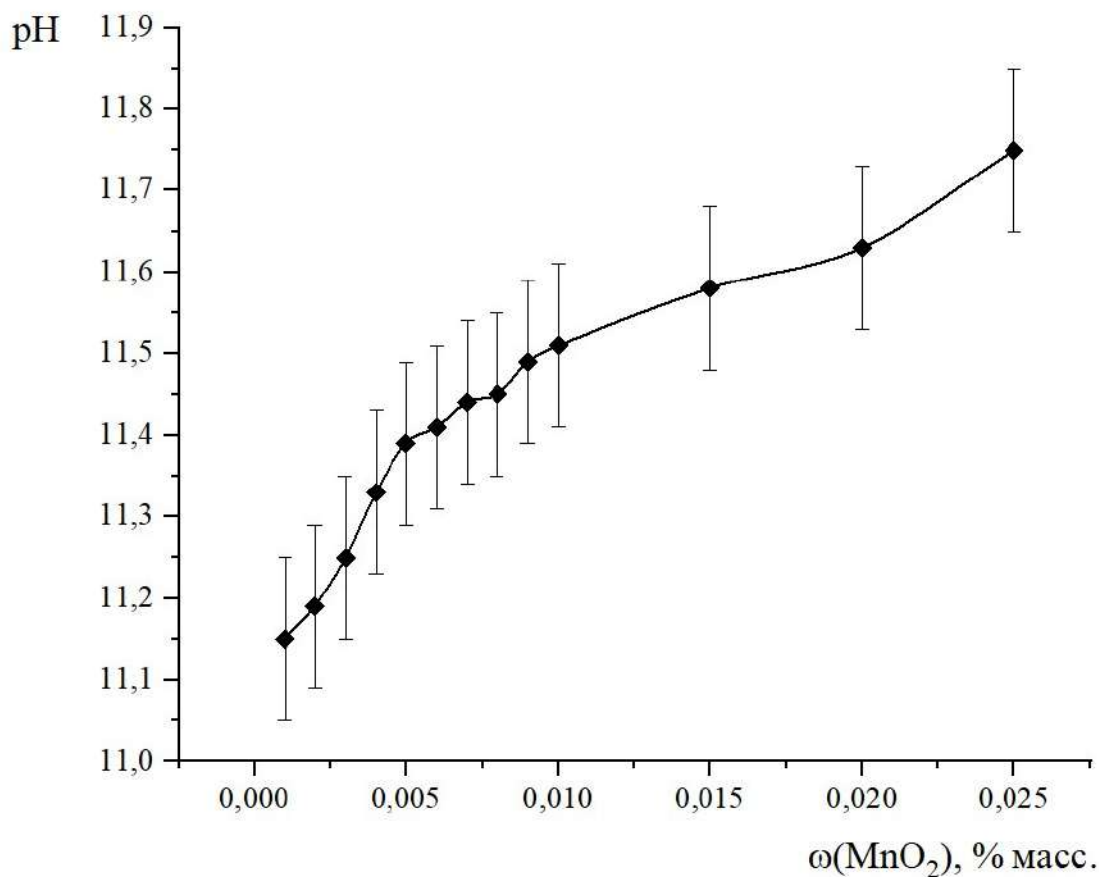


Рисунок 3.19 – Зависимость рН от концентрации гидрозоль диоксида марганца, полученных с использованием тиосульфата натрия

Для дальнейших экспериментов гидрозоль синтезировали при стехиометрическом соотношении реагентов, с концентрацией 0,008% масс. и исходным рН 11,45.

### 3.4. Сопоставление разработанных методик синтеза гидрозоль MnO<sub>2</sub>

В ходе проведенных исследований было разработано 4 методики синтеза гидрозоль диоксида марганца с использованием различных восстановителей. В таблице 3.1 приведены для сравнения условия синтеза и некоторые основные коллоидно-химические свойства синтезированных систем.

Таблица 3.1 - Условия синтеза и некоторые свойства гидрозолей диоксида марганца, полученных с использованием различных восстановителей.

Условия синтеза / свойства	Восстановитель			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Мольное соотношение [восстановитель]:[KMnO <sub>4</sub> ], моль/моль	5,6	0,6	0,4	1,5
Суммарная концентрация гидрозоля в пересчете на [MnO <sub>2</sub> ], % масс.	0,1	0,01	0,03	0,01
рН свежеприготовленного золя	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)
Время сохранения агрегативной устойчивости	месяцы	недели	дни	часы

После того, как были выбраны условия синтеза, для всех золей были определены размеры частиц несколькими методами. На рисунке 3.20 приведены гистограммы распределения частиц по размерам, полученные на лазерном анализаторе Nanotracs ULTRA, непосредственно в реакционном объеме, через 10 минут после начала синтеза.

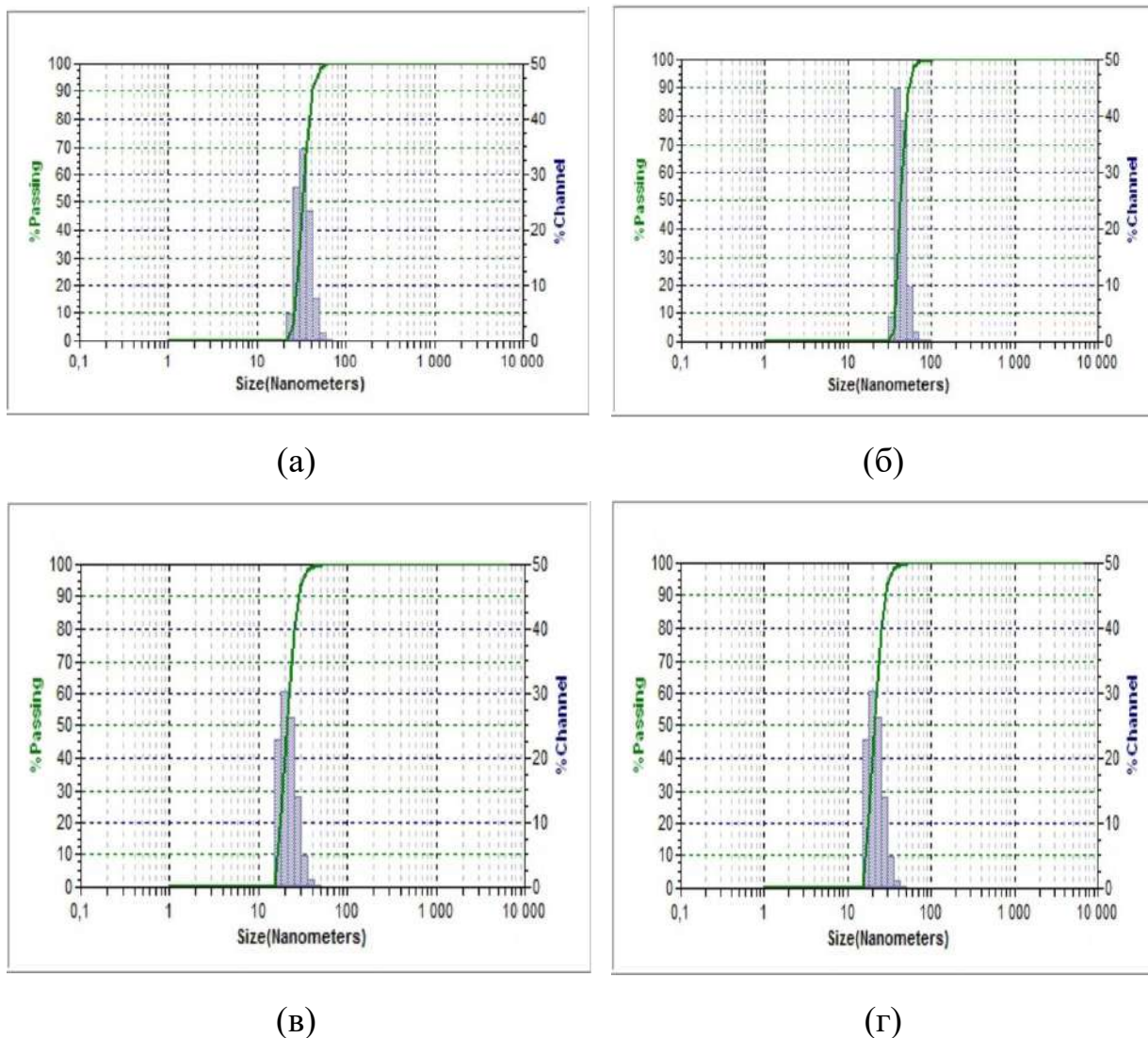


Рисунок 3.20 – Распределение по размерам частиц дисперсной фазы золей, синтезированных с использованием (а)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (б)  $\text{MnCl}_2$ ; (в)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , через 10 минут после начала синтеза (лазерный анализатор Nanotracs ULTRA)

Как видно из гистограмм, приведенных на Рисунке 3.21, наивероятнейший радиус частиц лежит в интервале от 20 до 40 нанометров, значения наивероятнейшего гидродинамического радиуса для каждого золя приведены ниже в Таблице 3.2.

На следующем этапе были получены микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии, анализ проводили для свежеприготовленных гидрозолей, через 4 часа после окончания синтеза.

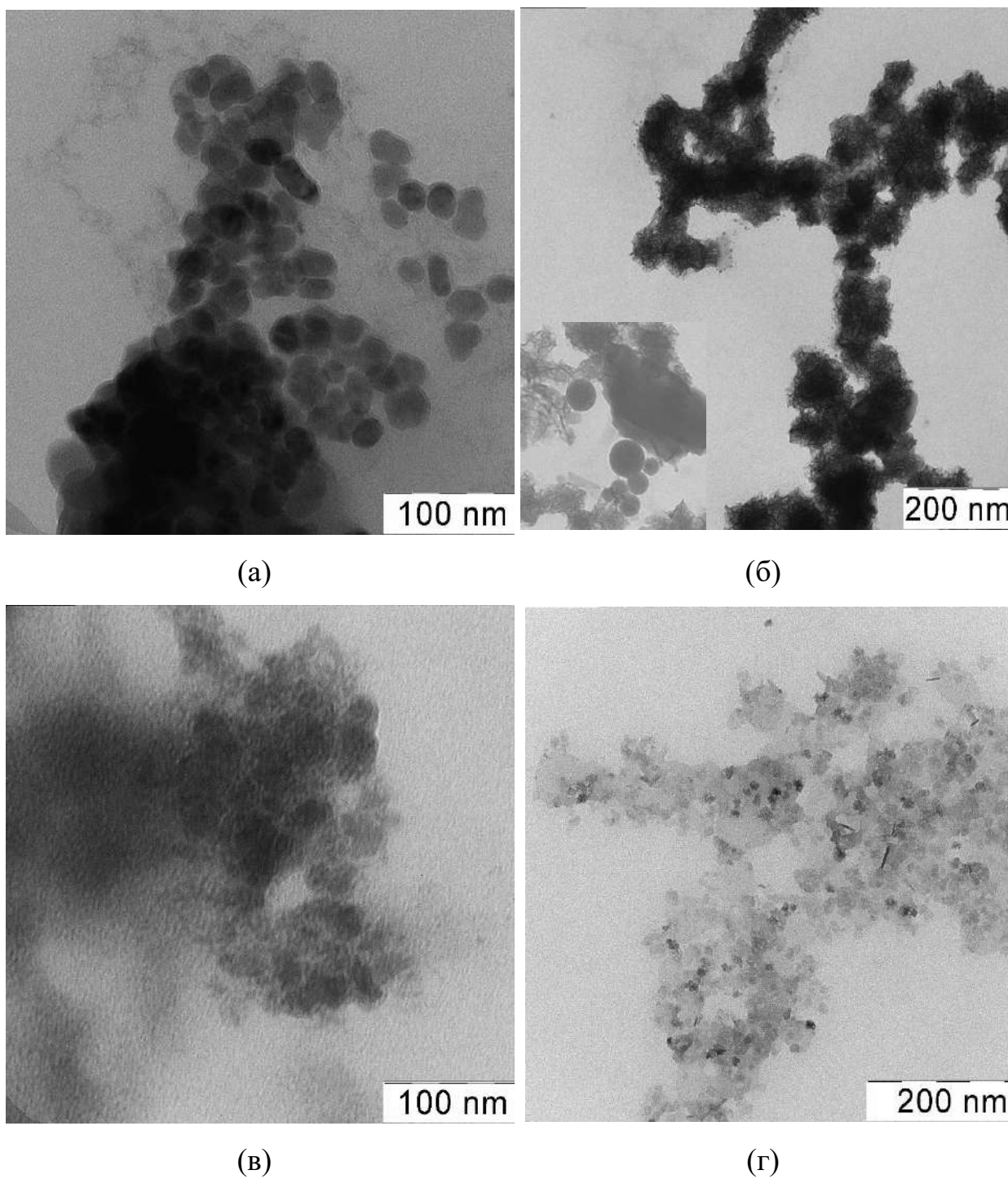
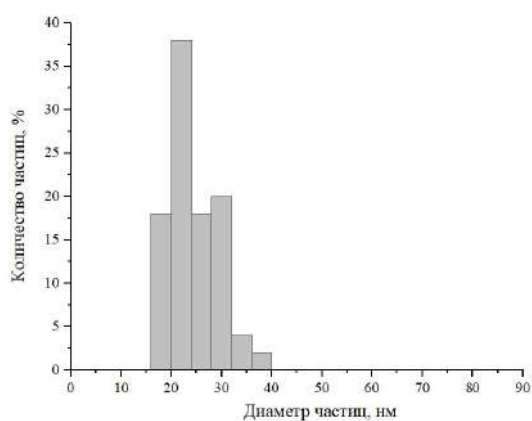
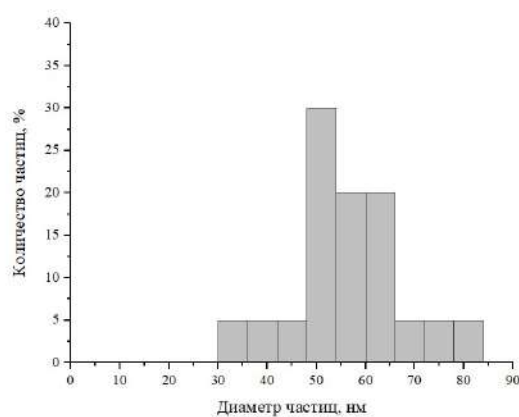


Рисунок 3.21 – Микрофотографии частиц дисперсной фазы золей, синтезированных с использованием (а)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (б)  $\text{MnCl}_2$ ; (в)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , через 4 часа после начала синтеза

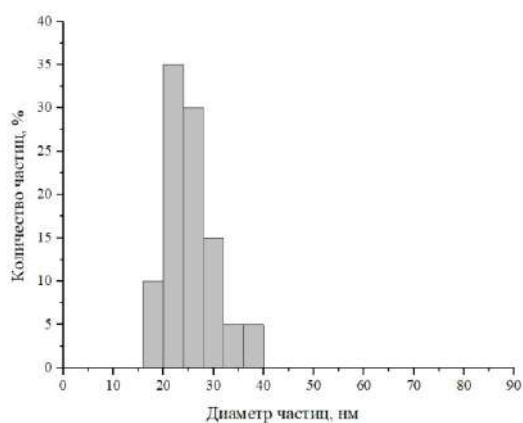
На основании данных по обработке 200 частиц с нескольких фотографий были построены гистограммы распределения частиц по размерам, которые представлены на Рисунке 3.22. При измерении вытянутых частиц округлой формы за «диаметр» принимали максимальный размер, поскольку именно он будет приближен к значению гидродинамического диаметра, измеряемого методом динамического светорассеяния. Для удобства сопоставления размеров частиц, определенных методом динамического светорассеяния и методом просвечивающей электронной микроскопии, наивероятнейшие диаметры приведены в Таблице 3.2.



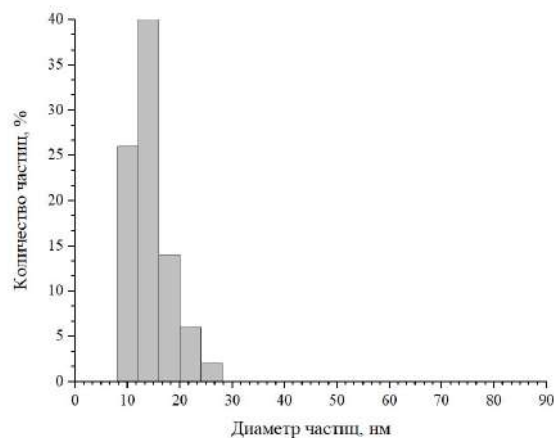
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.22 – Распределение по размерам частиц дисперсной фазы гидрозолей, синтезированных с использованием (а)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (б)  $\text{MnCl}_2$ ; (в)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , через 4 часа после начала синтеза (ТЕМ)

Таблица 3.2 – Размеры частиц дисперсной фазы золей, определенных различными методами

Восстановитель	Nanotracs 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20-70	30	16-40	22
MnCl <sub>2</sub>	30-70	40	30-86	51
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-40	15	16-40	22
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	15-40	20	8-28	15

Следует отметить, что данные, полученные методом динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопией достаточно хорошо коррелируют друг с другом.

Проведенные эксперименты показали, что полученные системы подчиняются закону Ламберта-Бугера-Бэра, что позволяет использовать турбидиметрические методы для контроля агрегативной устойчивости. Оптическую плотность гидрозолей измеряли при длине волны 620 нм в кювете толщиной 3,05 мм.

На следующем этапе работы были определены диапазоны величин рН дисперсионной среды, в которых синтезированные системы сохраняют свою агрегативную устойчивость. Для этого были измерены значения оптической плотности свежеприготовленных гидрозолей, имеющих разное значение рН дисперсионной среды, и получены зависимости оптической плотности исследуемых образцов от величины рН дисперсионной среды при различном времени их хранения (Рисунки 3.23-3.26). Для получения необходимой величины рН использовали растворы HCl и KOH при постоянстве концентрации золя и мольного соотношения исходных реагентов.

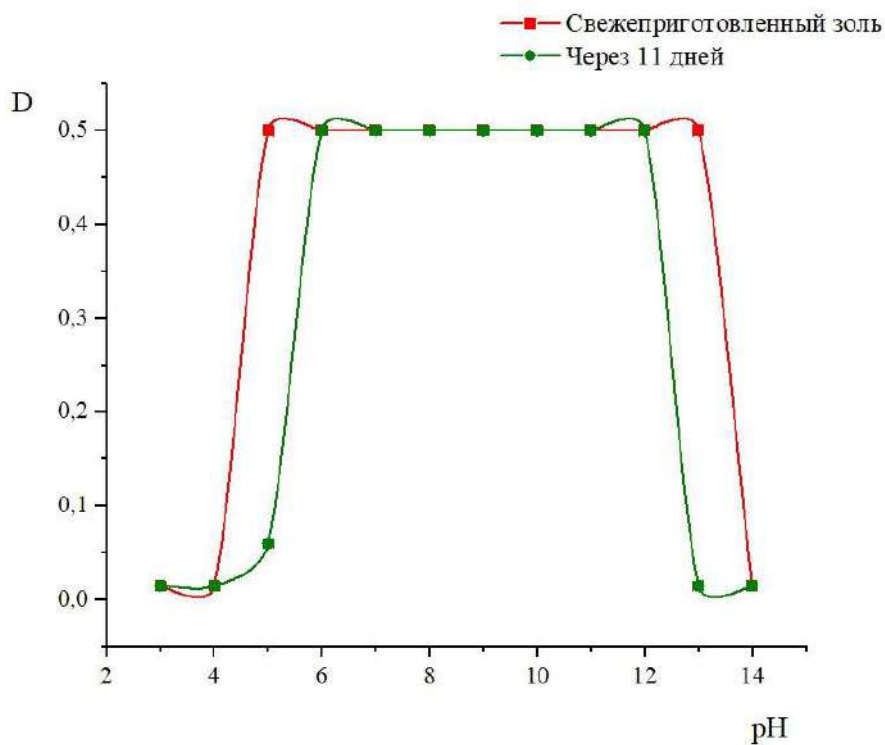


Рисунок 3.23 – Зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ ):

$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4] = 5,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,1$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$ .

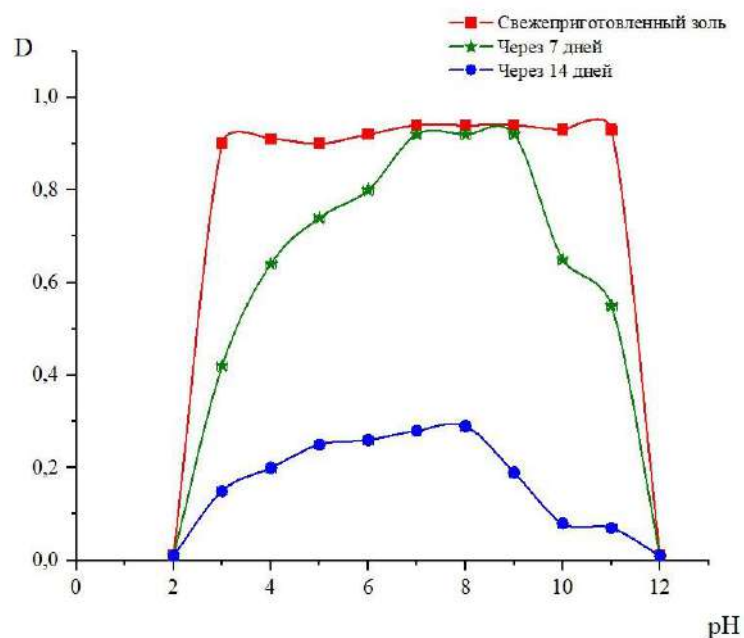


Рисунок 3.24 – Зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{MnCl}_2$ ):

$[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,02$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3,0$ .



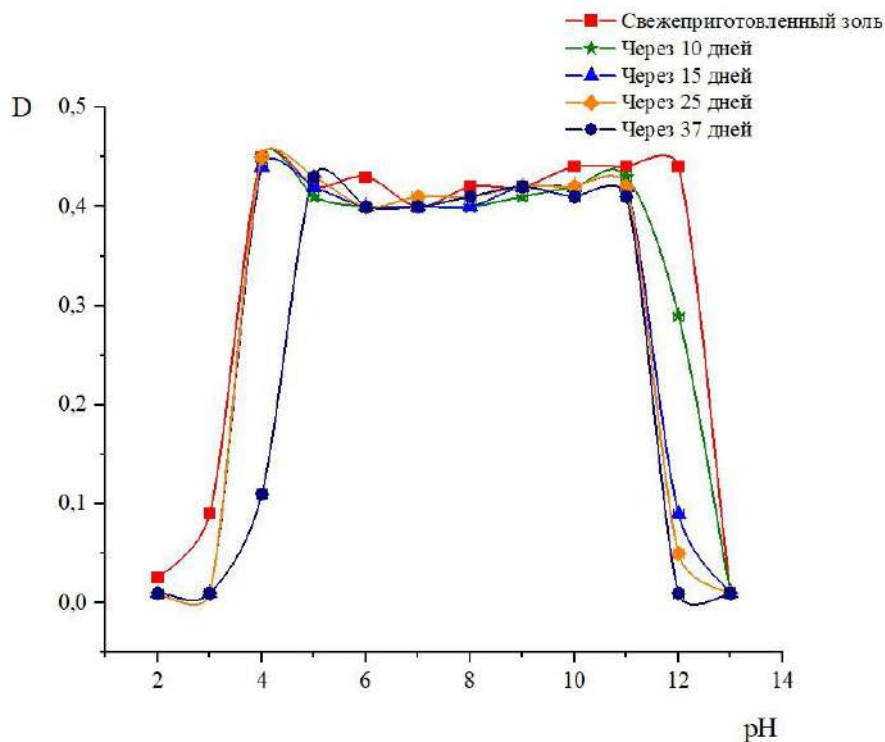


Рисунок 3.25 – Зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ):  
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{KMnO}_4] = 0,4$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,03$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}}=5,5$ .

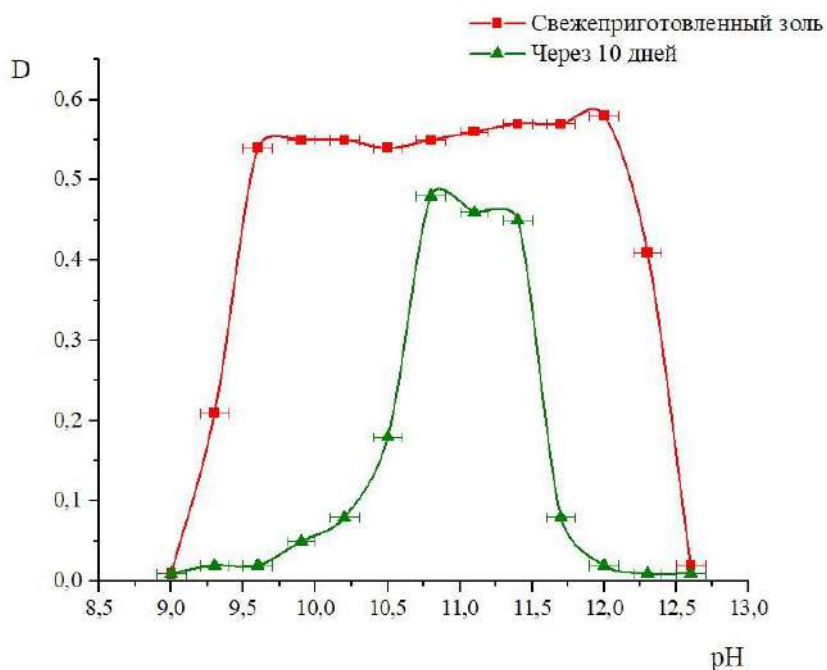


Рисунок 3.26 – Зависимость оптической плотности от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ):  
 $[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{KMnO}_4] = 1,5$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}}=11,5$ .

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 (см. Рисунок 38), 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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (см. Таблицу 3.3).

Таблица 3.3 – Диапазон рН, в котором гидрозоль сохраняют свою агрегативную устойчивость

Восстановитель	рН исходного гидрозоля	Диапазон рН, в котором гидрозоль сохраняют свою агрегативную устойчивость	
		Свежеприготовленный гидрозоль	После выдержки
$\text{H}_2\text{O}_2$	11,5	5,0-13,0	6,0-12,0
$\text{MnCl}_2$	3,0	3,0-11,0	7,0-9,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5,5	4,0-12,0	5,0-11,0
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	11,5	9,6-12,0	10,8-11,4

С течением времени этот диапазон сужается. При этом гидрозоль, синтезированные с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$

изменения наблюдаются через 11 суток выдержки и в дальнейшем диапазон величин рН остается постоянным).

Ранее были определены знак и величина электрокинетического потенциала частиц дисперсионной фазы свежесинтезированных гидрозолей диоксида марганца. Как рассматривалось ранее, в зависимости от мольного соотношения реагентов и концентрации гидрозоля (накопления продуктов реакции в дисперсионной среде) значение величины рН дисперсионной среды меняется.

Были получены зависимости электрокинетического потенциала от величины рН дисперсионной среды в области агрегативной устойчивости исследуемых систем (Рисунки 3.27-3.30). Гидрозоли с более низкими и высокими значениями рН, по сравнению с исходными, получали добавками растворов соляной кислоты и гидроксида калия соответственно. Корректно измерить электрокинетический потенциал частиц при выходе за указанные в Таблице 3.5 диапазоны величин рН не удалось, поскольку в системе проходила быстрая коагуляция с образованием седиментирующего осадка.

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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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  $\text{MnCl}_2$ , 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 % единиц).

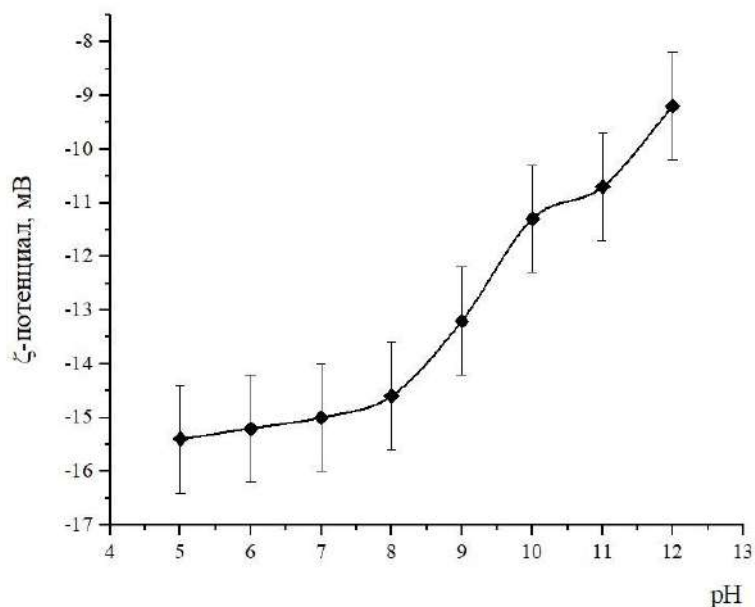


Рисунок 3.27 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ ):

$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4] = 5,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,1$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$ .

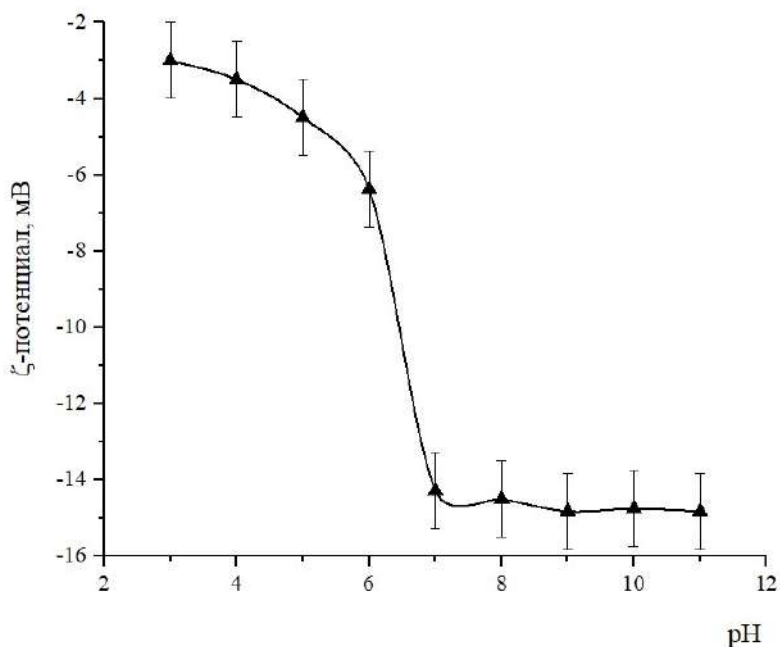


Рисунок 3.28 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины рН дисперсионной среды (восстановитель  $\text{MnCl}_2$ ):

$[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,02$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3,0$ .

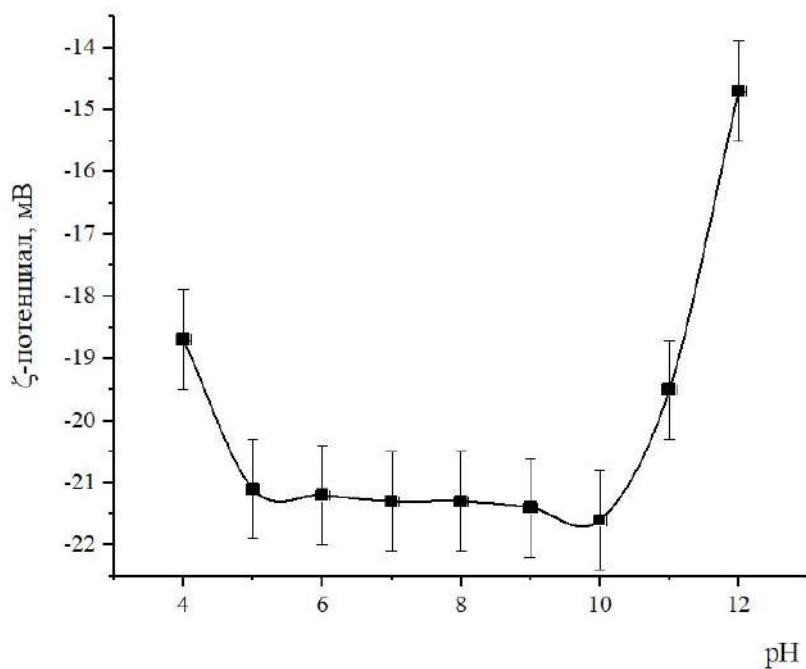


Рисунок 3.29 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины pH дисперсионной среды (восстановитель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ):  
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{KMnO}_4] = 0,4$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,03$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 5,5$ .

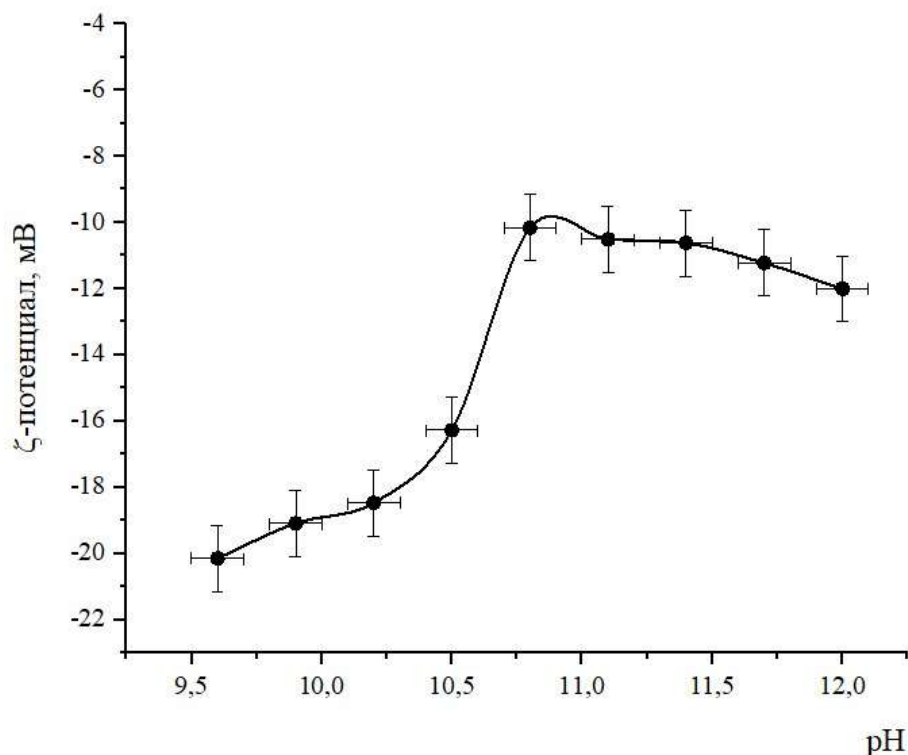


Рисунок 3.30 – Зависимость электрокинетического потенциала частиц от величины pH дисперсионной среды (восстановитель  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ):  
 $[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{KMnO}_4] = 1,5$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$ .

В отличие от остальных систем, для гидрозоля, синтезированного с использованием в качестве восстановителя  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , характерна очень узкая область pH, в которой он сохраняет свою агрегативную устойчивость – от 9,5 до 12 единиц pH. Следует отметить, что при подкислении свежеприготовленного гидрозоля с pH 11,5 электрокинетический потенциал увеличивается по модулю, но выделить четкую область, соответствующую повышению агрегативной устойчивости не удалось.

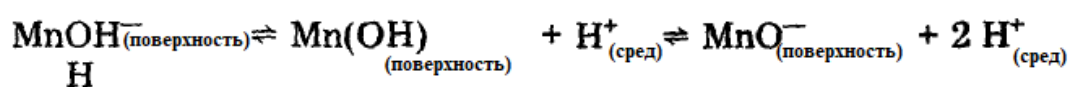
В соответствии с литературными данными, изоэлектрическая точка диоксида марганца лежит в слабокислой области (см. Таблицу 3.4) и ее точное положение зависит от модификации кристаллической решетки и от предыстории образца [119].

Таблица 3.4 – Значения изоэлектрической точки для частиц диоксида марганца

Модификация	Значение изоэлектрической точки
$\text{MnO}_2$ (не указана)	4,8
$\alpha\text{-MnO}_2$	3,0-5,4
$\beta\text{-MnO}_2$	6,8; 7,1; 7,2
$\gamma\text{-MnO}_2$	3,6-4,82
$\delta\text{-MnO}_2$	1,7-2,3; 1,5-2,15

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.

В работе [120] влияние pH на заряд поверхности диоксида марганца представлено следующей схемой:



Положительно  
заряженная  
поверхность

почка нулевого заряда

Отрицательно  
заряженная  
поверхность

Следует упомянуть, что данная схема описывает влияние величины рН на поверхность кристаллических образцов, находящихся в растворах индифферентного электролита (нитрата лития), в отсутствие неиндифферентных электролитов.

Для понимания ограничений по агрегативной устойчивости гидрозолей при повышении их концентрации, представляло интерес выяснить, индифферентными или неиндифферентными являются накапливающиеся в дисперсионной среде электролиты. На Рисунках 44-47 представлены зависимости порогов быстрой коагуляции в присутствии электролитов, присутствующих в дисперсионной среде гидрозолей.

При определении порогов быстрой коагуляции особое внимание обращали на контроль величины рН дисперсионной среды – растворы солей доводили до необходимой величины рН добавками кислот или щелочей. Значение порогов быстрой коагуляции практически для всех накапливающихся в дисперсионной среде электролитов не зависит от концентрации гидрозолей (см. Рисунки 44-47), что характерно для индифферентных электролитов.

Корректно определить пороги быстрой коагуляции в присутствии перманганата калия и многозарядных катионов металлов не удалось – система быстро теряла свою агрегативную устойчивость при добавлении даже небольших количеств. Для гидрозолей, синтезированных с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  это также может быть связано с высоким значением величины рН дисперсионной среды, тогда как для гидрозолей, синтезированных с использованием  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  это может быть связано только с низкой агрегативной устойчивостью в присутствии индифферентного электролита.

На следующем этапе были получены зависимости порогов быстрой коагуляции в присутствии тех же электролитов в зависимости от величины рН дисперсионной среды (Рисунки 3.31-3.37). Как видно из рисунков, изменение порогов быстрой коагуляции хорошо коррелирует с данными об областях рН, в которых система обладает максимальной агрегативной устойчивостью.

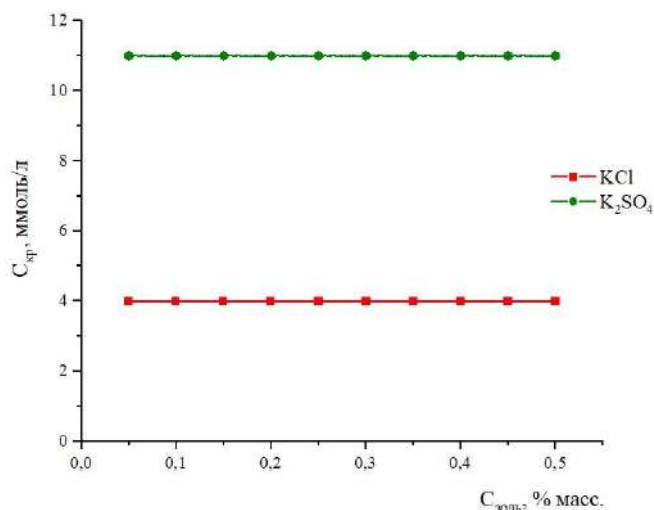


Рисунок 3.31 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

$$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4] = 5,6 \text{ моль/моль}, \text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$$

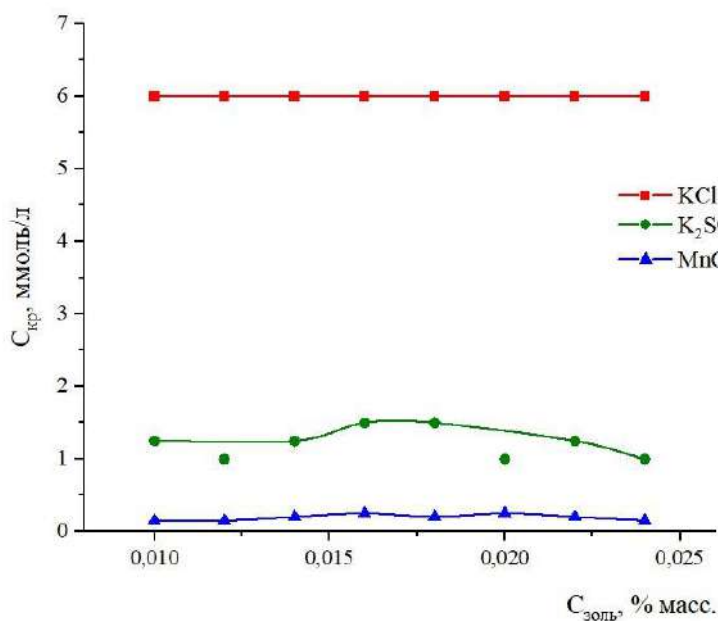


Рисунок 3.32 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{MnCl}_2$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

$$[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6 \text{ моль/моль}, \text{pH}_{\text{исх}} = 3,0.$$



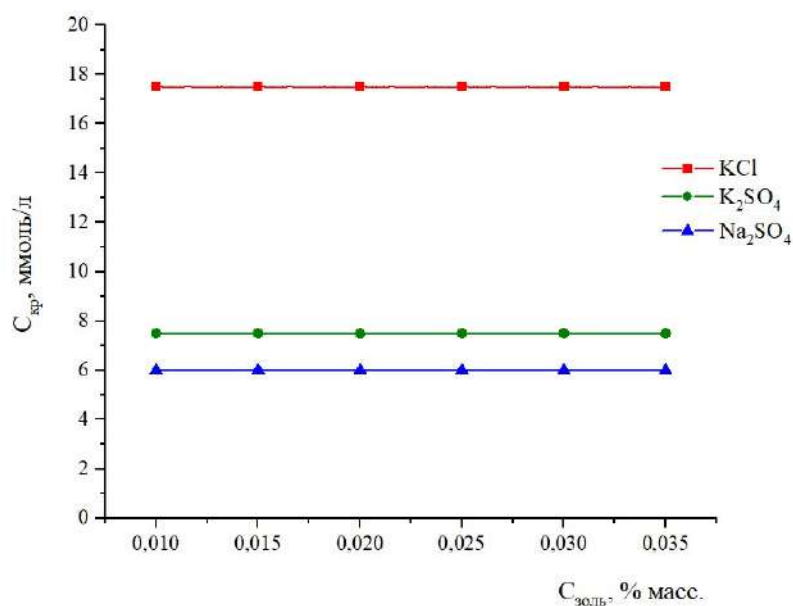


Рисунок 3.33 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{KMnO}_4] = 0,4$  моль/моль,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 5,5$ .

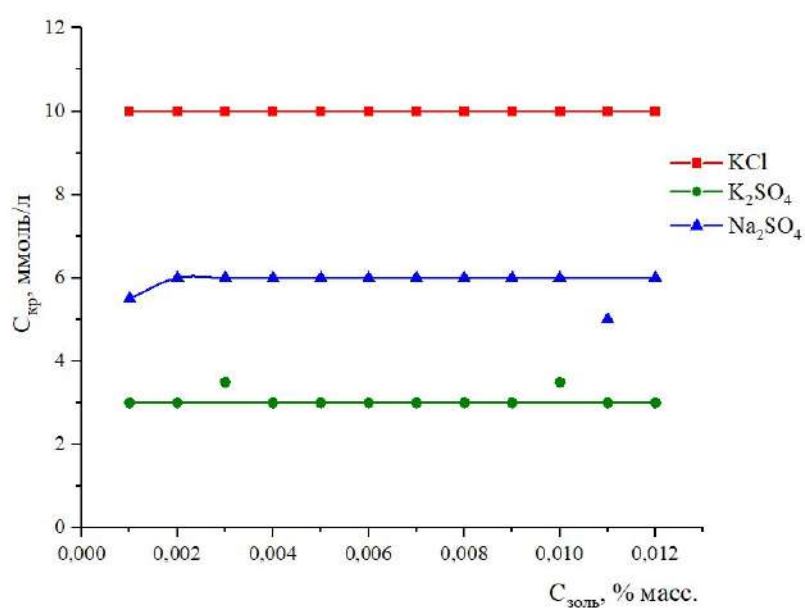


Рисунок 3.34 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{KMnO}_4] = 1,5$  моль/моль,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$ .

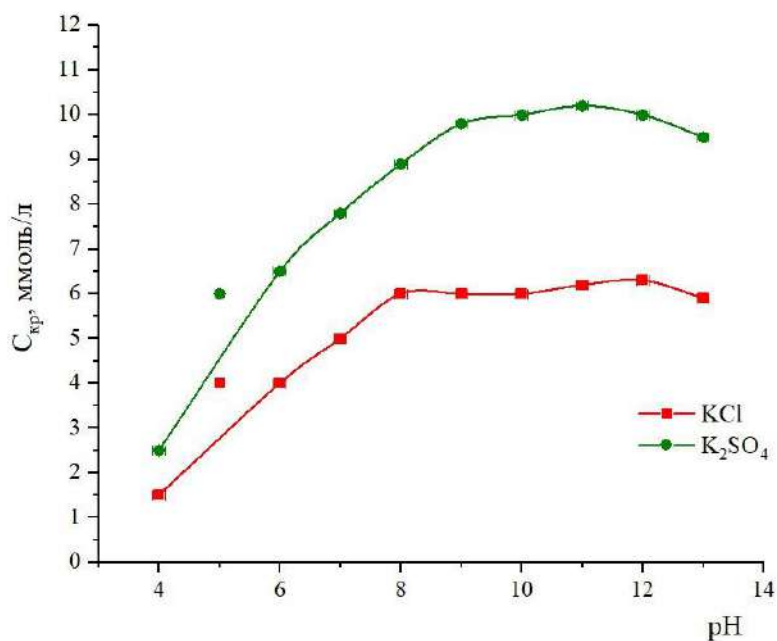


Рисунок 3.34 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )

$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4] = 5,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,1$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 11,5$

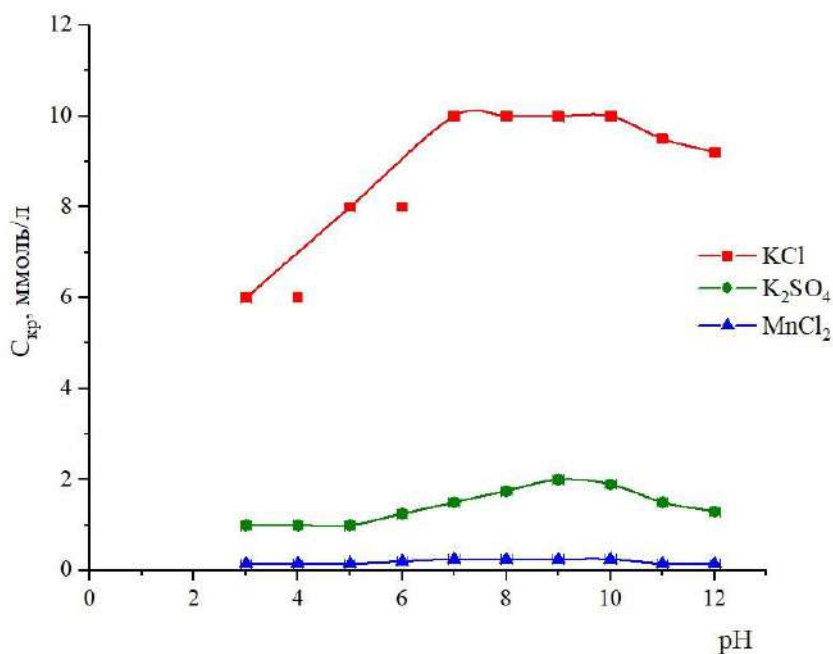


Рисунок 3.35 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{MnCl}_2$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

$[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,02$  % масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}} = 3,0$ .

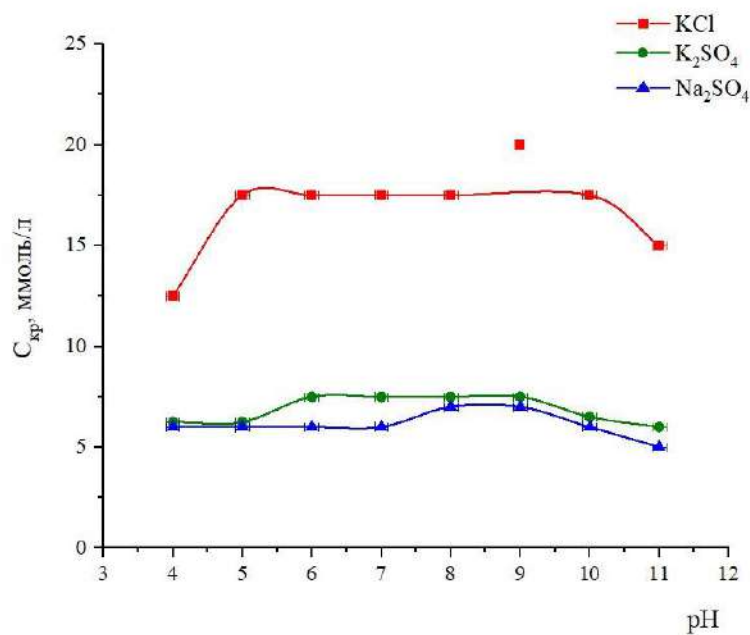


Рисунок 3.36 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{KMnO}_4] = 0,4$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,03$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}}=5,5$ .

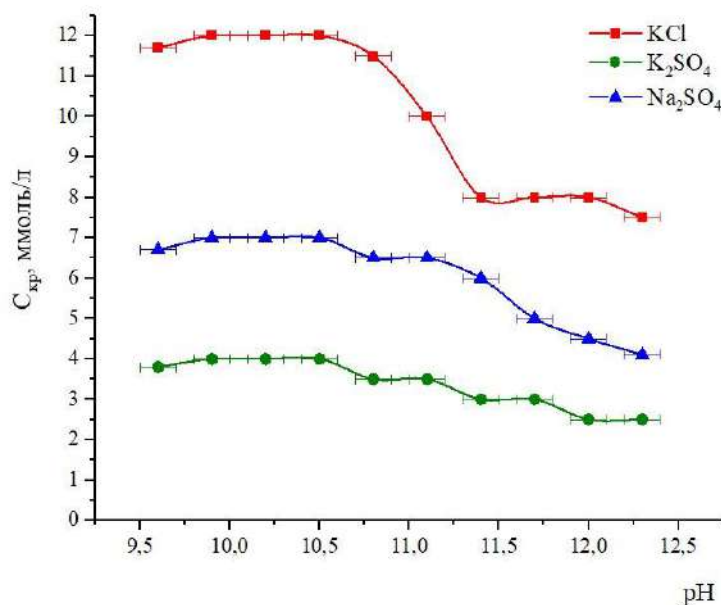


Рисунок 3.37 – Зависимости порогов быстрой коагуляции от концентрации дисперсной фазы гидрозолей (восстановитель  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) в присутствии различных электролитов ( $\text{KCl}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
 $[\text{Na}_2\text{SO}_3]:[\text{KMnO}_4] = 1,5$  моль/моль,  $[\text{MnO}_2] = 0,008$  %масс.,  $\text{pH}_{\text{исх}}=11,5$ .

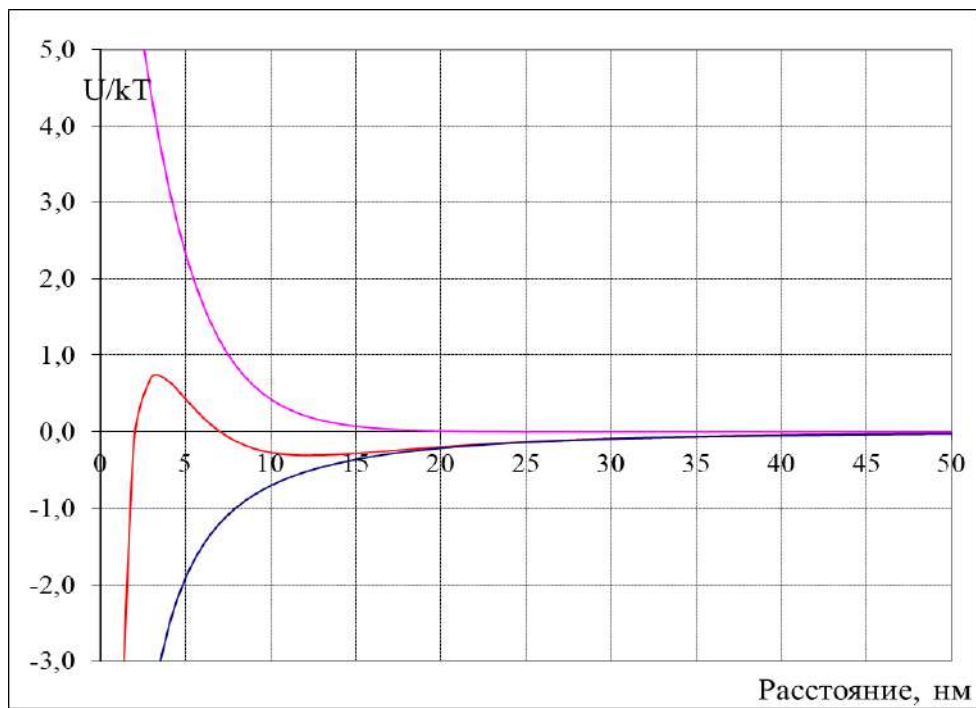
Как видно из графиков, приведённых на Рисунке 3.37, зависимости имеют экстремальный характер, причем максимумы на них находятся почти в том же интервале значений рН, в котором золь агрегативно устойчив в отсутствие этих электролитов. При этом значения порогов быстрой коагуляции изменяются незначительно, что хорошо коррелирует с данными о влиянии рН на электрокинетический потенциал и агрегативную устойчивость.

### 3.5. Расчет сложной константы Гамакера по экспериментальным данным

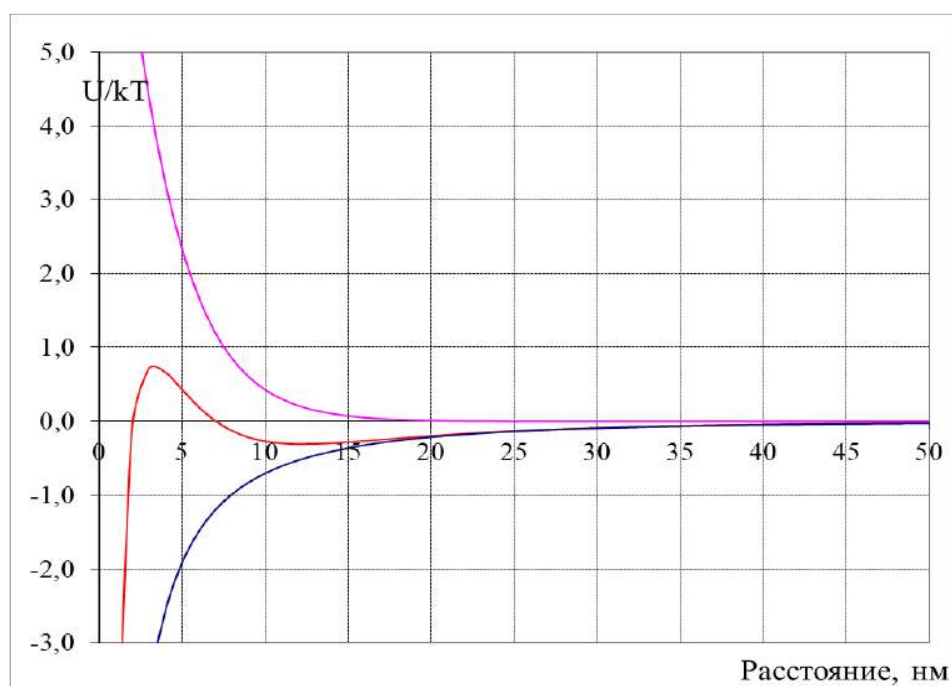
По полученным данным была составлена сводная таблица, содержащая некоторые свойства изучаемых золь (Таблица 3.5). Как видно из полученных результатов, эти свойства сопоставимы. Они были использованы для нахождения сложной константы Гамакера графическим методом.

Таблица 3.5 – Зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц

Реагент	Радиус частиц, нм	рН исходного золя	ζ- потенциал частиц, мВ	Суммарная ионная сила (золь + порог быстрой коагуляции), моль/м <sup>3</sup>	Сложная константа Гамакера, 10 <sup>-20</sup> , Дж
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	12,3	-15	16,8	1,25
MnCl <sub>2</sub>	40	2,6	-15	8,9	1,75
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	5,5	-22	19,0	2,80
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	15	10,6	-12	11,2	1,40

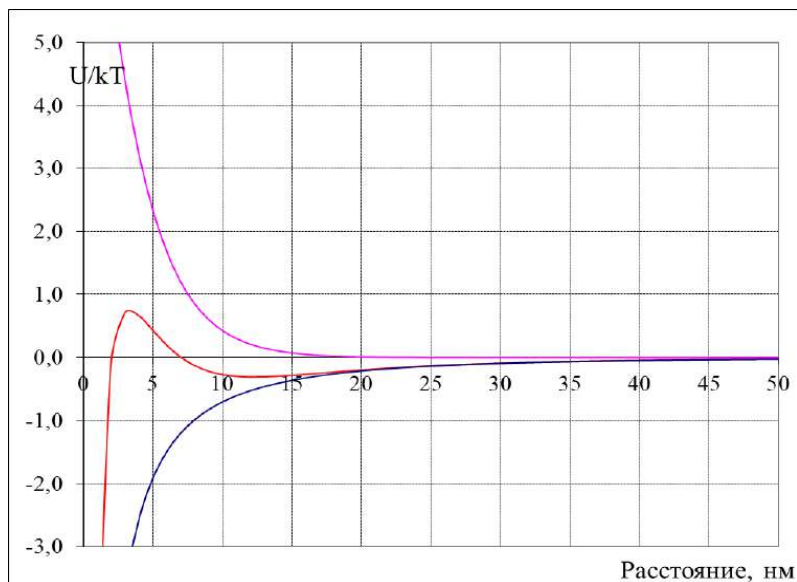


(a)

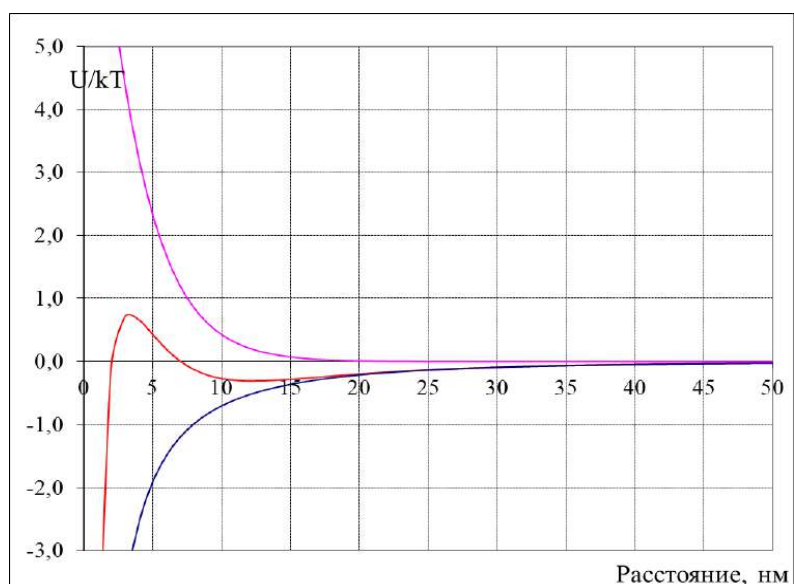


(б)

Рисунок 3.38 – Рассчитанные зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  
(а)  $H_2O_2$ ; (б)  $MnCl_2$



(B)



(Г)

Рисунок 3.39 – Рассчитанные зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц  
(B)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; (Г)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Как видно из представленных рисунков 3.38 и 3.39, потенциальный барьер крайне невелик и в системах должна наблюдаться быстрая коагуляция. Результаты расчетов расходятся с визуальными наблюдениями за системами. В настоящий момент ведется проверка использованных уравнений, проведенных расчетов и поиск возможного объяснения.

### 3.5. Испытания нанесенных катализаторов в процессе разложения красителя метиленового синего

В качестве носителя были использованы макропористый  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для получения мембранных катализаторов были сушили керамические гранулы в керамической чашке на электрической плитке, куда постепенно вливали гидрозоль диоксида марганца, а затем сушили при температуре 90 °С в сушильном шкафу (СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-ИМ1М) в течение двух часов.

Реакцию проводили в реакторе периодического действия (процесс адсорбции-деградации-десорбции). Процесс окисления проводили в водных растворах с начальной концентрацией красителя 1,2 мг/л. Стандартные растворы метиленового синего готовили непосредственно перед экспериментом. Для этого в колбу объемом 100 мл вносили 5 мл свежеприготовленного водного рабочего раствора красителя с концентрацией 60 мг/л. Масса катализатора составляла 10 мг во всех случаях. Для оценки влияния присутствия  $\text{H}_2\text{O}_2$  на окисление красителя в водном растворе в реакционный объем добавлялся  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 0,4 М так, что мольное соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}]$  составляло 5:1. Эксперимент проводили до тех пор, пока полностью не происходило обесцвечивание от голубого до прозрачного цвета при комнатной температуре и атмосферном давлении. Через каждые 20 минут в течение 3 часов отбирали аликвоту раствора и определяли концентрацию красителя методом фотометрии на фотоэлектроколориметре ФЭК-56ПМ при длине волны 620 нм в кюветах толщиной 20,07 мм. Для сравнения также определяли концентрацию красителя в контрольной пробе (раствор красителя той же концентрации и объема, выдержанный при комнатной температуре в течение 180 мин).

На основании полученных значений оптических плотностей была рассчитана степень деградации ( $D$ , %) с использованием уравнения:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

где  $A_0$  = поглощение при времени  $t = 0$  минут,  $A_t$  = поглощение при времени  $t$  мин.

Полученные типичные зависимости оптической плотности водного раствора метиленового синего от времени в ходе проведения экспериментов по окислению красителя с использованием нанесённых дроблённых гранул из золь диоксида марганца в присутствии пероксида водорода приведены на рисунке 3.40. Фотографии процесса в зависимости от времени представлены на рисунке 3.41.

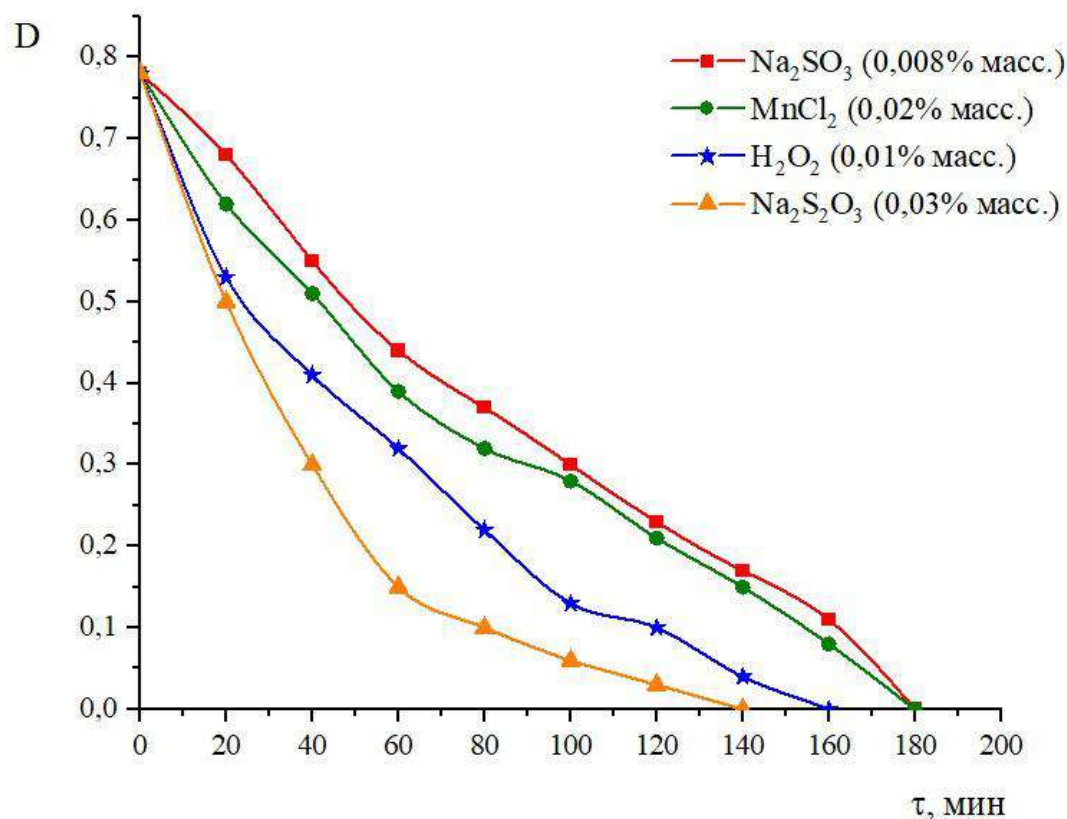


Рисунок 3.40 – Зависимость оптической плотности раствора метиленового синего от времени в ходе проведения экспериментов по окислению красителя с использованием дроблённых гранул с нанесенным слоем оксида марганца

По полученным данным было определено время, необходимое для полного разложения красителя на катализаторах, полученных с использованием MnO<sub>2</sub>, синтезированного по вышеописанным методикам (таблица 3.6).



Таблица 3.6 – Время, необходимое для полного разложения метиленового синего с использованием дроблённых гранул с нанесенным слоем оксида марганца

Реагент	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Время проведения реакции, мин.	160	180	140	180

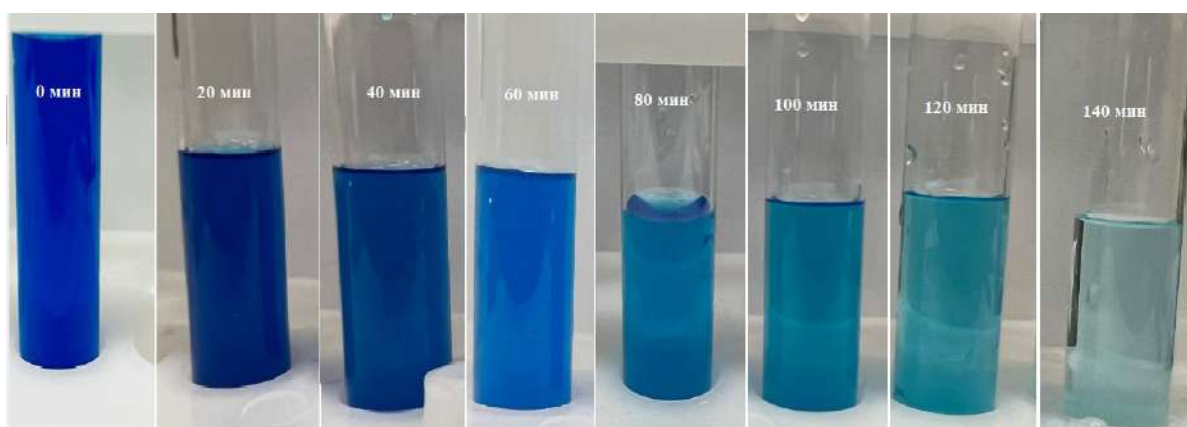


Рисунок 3.41 – Обесцвечивание красителя в зависимости от времени.

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.

На основе полученных данных были построены кинетические зависимости, которые в дальнейшем обработали в координатах реакции первого порядка. Из литературных источников известно, что для разложения водного метиленового синего красителя характерно протекание по кинетике реакции первого порядка [121]. Кинетические исследования позволяют провести количественный анализ процесса разложения в различных условиях. Результаты обработки кинетических кривых представлены на рисунке 3.42.

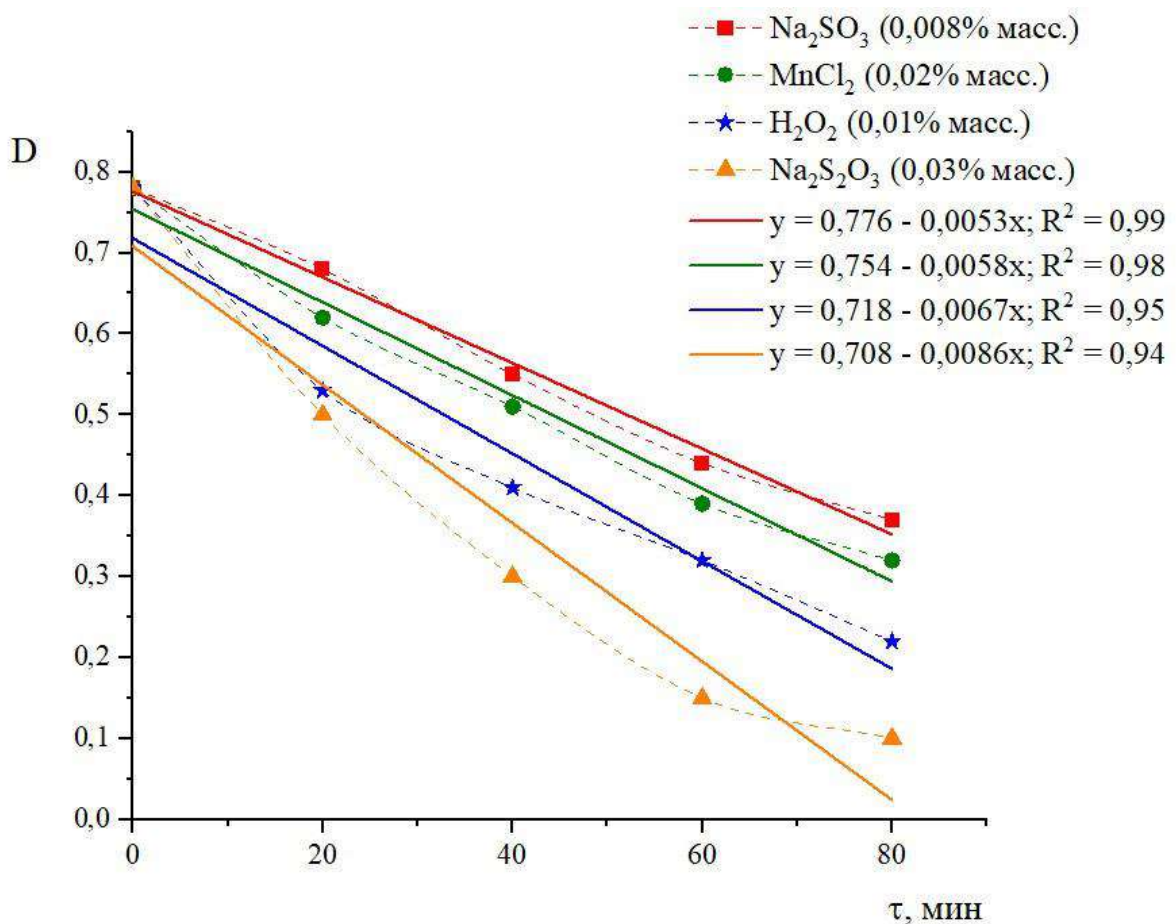


Рисунок 3.42 – Обработка экспериментально полученных кинетических кривых в ходе разложения метиленового синего на дроблёных гранулах с нанесенным слоем оксида марганца

По проведённым расчётам видно, что наибольшая скорость разложения метиленового синего характерна для катализаторов, на которые нанесён слой  $\text{MnO}_2$ , полученный путём синтеза с использованием  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . При этом время, необходимое для полного разложения красителя составило 140 минут.

## 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 зольей, 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 зольей, 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 зольей.

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. Наилучшие результаты показали катализаторы, на которые нанесён слой  $MnO_2$ , полученный путём синтеза с использованием  $Na_2S_2O_3$ .

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 литературы

1. Glemser, O. Allg. Über Manganoxide. VII. Darstellung und Eigenschaften von Braunsteinen. I (Die  $\delta$ -Gruppe der Braunsteine) / O. Glemser, G. Gattow, H. Meisiek, Z. Anorg. // Journal of inorganic and general chemistry. - 1961. - // Vol. 309. - P. 1–19.
2. Giovanoli, R. Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans / R. Giovanoli, E. Stähli // Chimia. - 1970. - Vol. 24. - P. 49–61.
3. Reidies, A.H. Manganese Compounds / A.H. Reidies // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - 2002. - Vol. 20. - P. 495–542.
4. Besenhard, J.O. Handbook of battery materials / J.O. Besenhard // 1999. C. 618.
5. Giovanoli, R. Natural and synthetic manganese nodules in Geology and Geochemistry of Manganese / R. Giovanoli // IN: 25. INT. GEOL. CONGR. ABS., SYDNEY. - 1976. - Vol. 3. - P. 771-772.
6. Kozawa, A. RECENT PROGRESS IN MnO<sub>2</sub> RESEARCH FOR DRY CELLS /Kozawa A., Matsuki K., Takahashi K., Burns R.// In Proceedings of the Symposium on Advances in Battery Materials and Processes. - 1984. - Vol. 84. - P. 255.
7. J. J. Berzelius, Ann Chem. Phys. 1817. V. 6. C. 204-205.
8. Nossen, E. S. PILOT PLANTS. Manganese Concentration from Low Grade Domestic Ore. Nossen Nitric Acid Cycle / E. S. Nossen // Industrial & Engineering Chemistry. - 1951. - Vol. 43. - P. 1695-1700.
9. Kondrashev, Yu.D. STRUCTURAL MODIFICATION OF MANGANESE DIOXIDE / Yu.D. Kondrashev, A.N. Zaslavskiy // AN SSSR Izvestiya, ser. fiz. - 1951. - Vol. 15. - № 2. - P. 179-186.
10. Klingsberg, C. Solid-solid and solid-vapor reactions and a new phase in the system Mn-O / C. Klingsberg, R. Roy // Journal of American Ceramic Society. - 1960. - Vol. 43. - P. 620-626.
11. Bode, H. Chemische Vorgwe äuf Elektroden von galvanischen Stromquellen / H. Bode // Angewantde Chemie. - 1961. - Vol. 73. - P. 553-560.

12. Wadsley, A. D. Inorganic non-stoichiometric compounds. In: Organic Chemistry. Non-stoichiometric compounds. - New York: Academic Press. - 1964. - P. 98-209.
13. Pons, L. Chemical Process to obtain Manganese Dioxide Battery Grade / L. Pons, J. Brenet // CR-Academic Society Paris. - 1965. - Vol. 26. - P. 2483-2486.
14. Parthé, E. The standardization of inorganic crystal-structure data / E. Parthé, L. M. Gelato. // Acta Crystallogrica Sect. A. - 1984. - Vol. 40. - P. 169.
15. Donne, S. W. High performance chemically and physically modified manganese dioxide. Doctoral Thesis / Donne Scott Wilfred; University of Newcastle. - Australia, 1996. - 369 p.
16. Gmelin L. Gmelin's Handbook of Inorganic Chemistry. Part. 56. C-1. 1973. C. 157-166.
17. Jones, L.H.P. Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland / L.H.P. Jones, A.A. Milne // The mineralogical magazine and journal of the mineralogical society. - 1956. - Vol. 31. - № 283. // P. 283-288.
18. Fleischer, M. The manganese oxide minerals, a preliminary report / M. Fleischer, W. E. Richmond // Economical Geology. - 1943. - Vol. 38. - №4. - P. 269-286.
19. Finkelman, R. B. Manganese minerals in geodes from Chihuahua, Mexico / R.B. Finkelman, H.T. Evans, J.J. Matzko. // Mineralogical Magazine. - 1974. - Vol. 39. - P. 549-558.
20. Park, S. Estimated solubility products and fields of stability for cryptomelane, nsutite, birnessite, and lithiophorite based on natural lateritic weathering sequences / S. Park, D. Nahon, Y. Tardy, P. Vieillard // American Mineralogist. - 1989. - // Vol. 74. - №3-4. - P. 466-475.
21. Burns, R. G. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides / R. G. Burns // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1976. - Vol. 40. - I. 1. - P. 95-102.
22. Crerar, D. A. Deposition of deep sea manganese nodules / D. A. Crerar, H. L.

- Barnes. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1974. - Vol. 38. - P. 279-300.
23. Glover, E. D. Characterization of a marine birnessite / E. D. Glover // *American Mineralogist.* - 1977. - Vol. 62. - P. 278.
  24. Chukhrov, F. V. Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits / F.V. Chukhrov, A.I. Gorshkov, V.V. Beresovskaya, A.V. Sivtsov. // *Mineralium Deposita.* - 1979. // - Vol. 14. - P. 249-261.
  25. Giovanoli, R. Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter 2. Mitteilung: Mangan (III)-manganat (IV) / R. Giovanoli, E. Stähli, W. Feitknecht. // *Helvetica chimica Acta.* - 1970. - Vol. 53. - P. 453-464.
  26. Cheng, F.Y. Facile controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures of novel shapes and their application in batteries / F.Y. Cheng, J.Z. Zhao, W. Song // *Inorganic Chemistry.* - 2016. - Vol. 45. - P. 2038-2044.
  27. Sampanthar, J. T. Template-free low temperature hydrothermal synthesis and characterization of rod-shaped manganese oxyhydroxides and manganese oxides / J.T. Sampanthar, J. Dou, G.G. Joo, E. Widjaja, L.Q H. Eunice // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol. 18. // - №9. - P. 329-333.
  28. Huang, Y.J. Preparation of Manganese Dioxide for Oxygen Reduction in Zinc Air Battery by Hydro thermal Method / Y.J. Huang , W.S. Li // *Journal of Inorganic Materials.* – 2003. – Vol. 28. – № 3. – P. 341-346.
  29. Stadniychuk, H. P. Sol-Gel-Derived Thin-Film Manganese Dioxide Cathodes / H. P. Stadniychuk // *Journal of The Electrochemical Society.* - 1996. - Vol. 143. - № 5. - P. 1629-1632.
  30. Назаров В.В. Коллоидная химия: Учебное пособие // В.В. Назаров. – М. : Дели плюс, 2015. – 250 с.
  31. Hill, L. I. Synthesis of alpha-, beta-, and low defect gamma-manganese dioxides using the electrochemical-hydrothermal method and study of their Li insertion behavior / L.I. Hill, A. Verbaere, D. Guyomard // *Journal of New Materials for Electrochemical Sy.*

32. Yu, Z. Highly ordered MnO<sub>2</sub> nanopillars for enhanced supercapacitor performance / Z. Yu et al. // *Advanced materials*. – 2013. – Vol. 25. – №. 24. – P. 3302-3306.
33. Zhang, X. Rapid hydrothermal synthesis of hierarchical nanostructures assembled from ultrathin birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets for supercapacitor applications / X. Zhang et al. // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 89. // – P. 523-529.
34. Kang, J. Enhanced supercapacitor performance of MnO<sub>2</sub> by atomic doping / J. Kang et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol. 52. – №. 6. – P. 1664-1667.
35. Wang, X. Selected-control hydrothermal synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> single crystal nanowires / X. Wang, Y. Li // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – №. 12. – P. 2880-2881.
36. Parida, K. M. Studies on MnO<sub>2</sub>. Chemical composition, microstructure and other characteristics of some synthetic MnO<sub>2</sub> of various crystalline modifications / K.M. Parida, S.B. Kanungo, B.R. Sant // *Electrochimica Acta*. – 1981. – Vol. 26. – №. 3. // – P. 435-443.
37. Иванец, А. И. Получение золь-оксидов марганца восстановлением KMnO<sub>4</sub> поливиниловым спиртом в водной среде / А. И. Иванец и др. // *Журнал общей химии*. – 2017. – Т. 87. – №. 4. – С. 544-549.
38. Hwang, H. Tunable fabrication of core-shell Ni-MnO<sub>2</sub> hybrid foams through structure-guided combustion waves for binder-free high-performance supercapacitor electrodes / H. Hwang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018 – Vol. 6 – № 45. // – P. 22998-23009.
39. Rane, A. V. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites / A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas // *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. - 2018. - P. 121-139.
40. Kumar, H. Synthesis and Characterization of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles using Coprecipitation Technique / H. Kumar, S.P. Manisha, P. Sangwan // *International Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. - 2013. - Vol.



3. - № 3. - P. 155-160.
41. Flegler, A. Manganese oxide coated carbon materials as hybrid catalysts for the application in primary aqueous metal-air batteries / A. Flegler et al. // *Journal of Carbon Research*. – 2016. – Vol. 2. – № 1. – C. 4.
  42. Xi, L. J. Facile synthesis of porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres as positive electrode for high-power lithium ion batteries / L. J. Xi et al. // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 198. – P. 251-257.
  43. Li, Z. Rational growth of various  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> hierarchical structures and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods via a homogeneous catalytic route / Z. Li et al. // *Crystal growth & design*. – 2005. – Vol. 5. – №. 5. – P. 1953-1958.
  44. Adschiri, T. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions / T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Sue, K. Arai // *Journal of Nanoparticle Research*. - 2001. - Vol. 3. - P. 227-235.
  45. Subramanian, V. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures / V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei // *The Journal of Physical Chemistry*. - 2005. - Vol. 109. - P. 20207-20214.
  46. Hashemzadeh F. A comparative study of hydrothermal and sol–gel methods in the synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures / F. Hashemzadeh, M. Mehdi Kashani Motlagh, A. Maghsoudipour // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2009. // - Vol. 51. - 3. 169-174.
  47. Zhang, Y. C. Simple hydrothermal preparation of MnOOH nanowires and their low-temperature thermal conversion to  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> nanowires / Y. C. Zhang, T. Qiao, X. Y. Hu, W. D. Zhou // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – №280. – P. 652-657.
  48. Xiao, W. Growth of single-crystal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties / W. Xiao, H. Xia, J.-Y. Fuh // *Journal of Power Sources*. – 2009. – №2. – P. 935-938.
  49. Nosrati, N. Comparison of MnO<sub>2</sub> nanoparticles and microparticles distribution in CNS and muscle and effect on acute pain threshold in rats / N. Nosrati et al.

- //Nanomedicine Journal. – 2014. – Vol. 1. – №. 3. – P. 180-190.
50. Bhagyaraj, S. M. Synthesis of Inorganic Nanomaterials / S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas // 1st edition, Woodhead publication. - 2018. – 127 P.
  51. Devaraj, S. Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> synthesized by microemulsion method and the effect of annealing / S. Devaraj, N. Munichandraiah. // Journal of the Electrochemical Society. - 2007. - Vol. 154. - № 2. // - P. A80– A88.
  52. Palazzo, G. Role of the cosurfactant in the CTAB/water/n-pentanol/n-hexane water-in-oil microemulsion. Pentanol effect on the microstructure / G. Palazzo et al. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107. – №. 8. – P. 1924-1931.
  53. Liu, T.T. Research progress in nano-structured MnO<sub>2</sub> as electrode materials for supercapacitors / T.T. Liu et al. //Asian J. Chem. – 2013. – Vol. 25. – P. 7065-7070.
  54. Xu, M. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> hollow spheres and hollow urchins / M. Xu et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – №. 51. – P. 19141-19147.
  55. Jiang, S. P. An observation of homogeneous and heterogeneous catalysis processes in the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over MnO<sub>2</sub> and Mn(OH)<sub>2</sub> / S. P. Jiang, W. R. Ashton, A. C. C. Tseung //Journal of Catalysis. – 1991. – Vol. 131. – № 1. – P. 88-93.
  56. Guffond, M.C. The Dynamic Mobility of Colloidal Pyrolusite (Manganese Dioxide) Particles / M.C. Guffond, R.J. Hunter, J.K. Beattie // Journal of Colloid and Interface Science. - 2001. - Vol. 241. - I. 2. // - P. 378-385.
  57. Ivanets, A. I. Sol–Gel Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Manganese Oxide / A. I. Ivanets, T. F. Kuznetsova, V. G. Prozorovich // Russian Journal of Physical Chemistry. - 2015. - Vol. 89, № 3. - P. 481-486.
  58. Wang, H.-E. Synthesis and electrochemical properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> microspheres. / H.-E. Wang, D. Qian // Materials Chemistry and Physics. -

2008. - Vol. 109. - № 2-3. - P. 399-403.
59. Li, Y. Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO<sub>2</sub> nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method / Y. Li, J. Wang, Y. Zhang, M. N. Banis, J. Liu, D. Geng, R. Li, X. Sun // // J. Colloid Interface Sci. - 2012. - Vol.369. № 1. - P. 123-128.
60. Назаров, В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов, Н. А. Шабанова, А. Ф. Кривощепов, А. Ю. Колосов; под ред. В. В. Назарова, // А.С. Гродский. - М Академкнига, 2007. - 374 с.
61. Кузовкова, А.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида цинка: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Кузовкова Анна Александровна. – М. – 2013. – 136 с.
62. Малинская, В.П. Получения и свойства коллоидных растворов: Учебное пособие / В.П. Малинская, Р.М. Ахметханов. - Уфа, 2011. - 80 с.
63. Расчеты и задачи по коллоидной химии / под ред. В.И.Барановой. - М.: Высшая школа, 1989. – 288 с.
64. Ефремов, И.Ф. Взаимодействие дисперсных частиц на далеком расстоянии. Взаимная фиксация дисперсных частиц различных размеров и формы / И.Ф. Ефремов, О.Г. Усъяров // Коллоидный журнал – 1972. – Т. 34. – № 2. – С. 213-218.
65. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
66. Churaev, N.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films / N.V. Churaev, B.V. Derjaguin // Journal of Colloid and Interface Science – 1985. – V.103. - I.2. – P. 542-553.
67. Derjaguin, B.V. Structural component of disjoining pressure/ B.V. Derjaguin, N.V. Churaev // Journal of Colloid and Interface Science – 1985. – Vol.103. - I.2. – P. 542-553.
68. Дерягин, Б.В. Структура и свойства граничной воды / Б.В. Дерягин, Н.В.

- Чураев, З.М. Зорин // Изв. АН СССР. Сер. Химическая – 1982. – № 8. – С. 1698-1710.
69. Киселева, О.А. Изменение вязкости воды вблизи поверхности кварца / О.А. Киселева, В.Д. Соболев, В.М. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1979. – Т. 41. – С. 245-249.
70. Grasso, D. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems / D. Grasso, K. Subramaniam, M. Butkus, K. Strevett, J. Bergendahl // *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* – 2002. – Vol.1. – P. 17-38.
71. Новикова, Н.А. Агрегативная устойчивость монодисперсного золя кремнезема в растворах NaCl и BaCl<sub>2</sub> / Н.А. Новикова, Е.В. Голикова, Л.М. Молодкина и др. // Коллоидный журнал – 2015. – Т. 77. - № 3. – С. 332.
72. Голикова, Е.В. Роль структурной составляющей энергии взаимодействующих частиц в устойчивости водных дисперсий кристаллического кварца в кислой области pH / Е.В. Голикова, Ю.М. Чернобережский, О.М. Иогансон, Н.А. Высоковская, В.С. Григорьев // Коллоидный журнал. - Т. 65. - № 4. - С. 460.
73. Сугель, М.Е. Влияние адсорбционного модифицирования на процессы агрегации в суспензиях люминофора. Дис. ...канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1993.
74. Бойнович, Л.Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л.Б. Бойнович // *Успехи химии* – 2007. – № 76 (5). – с.471-488.
75. Чураев, Н.В. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений / Н.В. Чураев // *Успехи химии* – 2004. – Т. 71, вып.1 – С. 25-38.
76. Чураев, Н.В. Влияние адсорбционных слоев на силы молекулярного притяжения частиц дисперсий / Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1990. – Т.52. – № 4. – С.729-736.
77. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. — 3-е

- изд., исправл. / Д.А. Фридрихсберг. - СПб.: Химия, 1995. — 400 с.
78. Улитин, М. В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин. – Иваново: ГОУ ВПО Иван. хим.-технол. ун-т. – 2007.
79. Гончаренко, Е.Е. Устойчивость и коагуляция лиофобных золь / Е.Е. Гончаренко, Ф.З. Бадаев, Н.К. Авсинев. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2011. – 48 с.
80. Дудкин, Б. Н. Синтез наночастиц оксида алюминия в водном аммиачно-формальдегидном растворе / Б.Н. Дудкин, П.В. Кривошапкин, В.Г. Лукша // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68. – № 1. – С. 46-50.
81. Недоступ, А. И. Синтез золь триоксида вольфрама, стабилизированных неионногенным ПАВ surfynol 465 / А.И. Недоступ, А.В. Александров, Н.Н. Гаврилова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 2. - С. 120-122.
82. Иванов, В.К. Синтез и исследование термической устойчивости золь нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами / В.К. Иванов и др. // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – №. 3. – С. 368-373.
83. Лежнина, Е. Л. Стабилизация золь оксида железа природными полимерами / Е. Л. Лежнина, И.С. Тюкова, А.П. Сафронов // XXVII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2017. – №. 27. – С. 40.
84. Буикликий, В. Д. Стабилизация наноразмерных частиц серебра в спиртовом растворе полиэфира / В. Д. Буикликий, А. В. Беспалов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – №. 3. – С. 59-61.
85. Khan, Z. MnO<sub>2</sub> nanostructures of different morphologies from amino acids–MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> reactions in aqueous solutions / Z. Khan et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Vol. 81. – №. 1. – P. 381-384.

86. Дони́на, М.В. Разложение пероксида водорода в разбавленных водных растворах на мембранах с нанесённым каталитически активным слоем диоксида марганца / М.В. Дони́на, Е.В. Буйнова, Н.Д. Мотузенко, О.В. Яровая // Успехи в химии и химической технологии. // - 2018. - Vol. 32. - № 7. - С. 89-91.
87. Villaseñor, J. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO<sub>2</sub> supported catalysts / J. Villaseñor, P. Reyes, G. Pecchi // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 76. – №. 2-4. – P. 121-131.
88. Weng, X. Structural effect and reaction mechanism of MnO<sub>2</sub> catalysts in the catalytic oxidation of chlorinated aromatics / X. Weng et al. // Chinese Journal of Catalysis. - 2019. - Vol. 40. - № 5. P. 638-646.
89. Lei, Z. Study on denitration performance of MnO<sub>2</sub>@ CeO<sub>2</sub> core-shell catalyst supported on nickel foam / Z. Lei, Y. Yao, W. Yusu, Z. Lei, J. Yang, H. Yuzhen // Applied Physics A. - 2022. - Vol. 128. - №3. - P. 215.
90. Jang J.H. Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes/ J.H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S.M. Oh // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 123, I. 1. – P. 79-85.
91. Liu, K.C. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors / K.C. Liu, M.A. Anderson // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V. 143(1). – P. 124-130.
92. Kalua, E.E. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide / E.E. Kalua, T.T. Nwogaa, V. Srinivasanb, J.W. Weidnerb // Journal of Power Sources. – 2001. – V. 92. // – I. 1. – P.163-167.
93. Prasad, K. R. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors / K. R. Prasad, N. Miura // Journal of Electrochemistry Communications. – 2004. – // V. 6. - № 8. - P. 849-852.
94. Chang, J. K. Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition / J.K.

- Chang, Y.L. Chen, W.T. Tsai, // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 135. – // I. 1-2. – P. 344-353.
95. Fischer A.E. Incorporation of Homogeneous, Nanoscale MnO<sub>2</sub> within Ultraporous Carbon Structures via Self-Limiting Electroless Deposition: Implications for Electrochemical Capacitors / A.E. Fischer, K.A. Pettigrew, D.R. Rolison, R. M. Stroud, J. W. Long // *Nano Lett.* - 2007. - №7(2). - P. 281-286.
96. Tao, G. Structural and morphological evolution of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods during hydrothermal synthesis / G. Tao, H. Fjellvåg, P. Norby // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 055610.
97. Feng Q.I. Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures / Q.I. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki // *Journal of Porous Materials*. – 1998. – Vol. 5. – P.153-162.
98. Махонина, Е.В. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов / Е.В. Махонина, В.С. Первов, В.С. Дубасова // *Успехи химии* - 2004. – Т. 73. – С.1075-1087.
99. Rosaiah, P. Ultra-long MnO<sub>2</sub> nanowire-entrenched reduced graphene oxide composite electrodes for energy storage / P. Rosaiah et al. // *Diamond and Related Materials* . - 2023. - Vol.133. - P. 109709.
100. Попова, Л. Д. Физико-химические особенности технологии производства темно-коричневого кирпича при переходе с Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на MnO<sub>2</sub> / Л.Д. Попова, В.С. Филиппова // *Современные прикладные исследования*. - 2022. - С. 382-386.
101. Ходина, М.А. Российский рынок марганцевой продукции и потенциальные возможности ее импортозамещения / М.А. Ходина // *Разведка и охрана недр*. - 2017. - № 2. - С. 42-48.
102. Белкина, А. В. Особенности строения и свойств марганца и его соединений / А.В. Белкина, Е.А. Нечаева // *Инновационные технологии в АПК, как фактор развития науки в современных условиях*. - 2019. - С. 511-516.

103. Демиденко, В. М. Применение стекла в строительстве, его производство и окрашивание / В.М. Демиденко, А.А. Ким // Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. - 2016. - Т. 3. - С. 240-246.
104. Коршунов, С. П. Окисление органических соединений активной двуокисью марганца / С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин // УСПЕХИ ХИМИИ. - 1966. - Т. XXXV, Вып. 12. - С. 2255-2284.
105. Yang, W. Photo-assisted charging of carbon fiber paper-supported CeO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> heterojunction and its long-lasting capacitance enhancement in dark / W. Yang, J. Wang, S. Gao, H. Zhang, H. Wang, Q. Li // Journal of Advanced Ceramics. - 2022. - Vol. 11. - № 11. // - P. 1735-1750.
106. Segal, S. R. Decomposition of Pinacyanol Chloride Dye Using Several Manganese Oxide Catalysts. / S.R. Segal, S.L. Suib, L. Foland // Journals of Chemistry of Materials. – 1997. – V.9 (11). – P. 2526-2532.
107. Chen, J. Photoassisted catalytic oxidation of alcohols and halogenated hydrocarbons with amorphous manganese oxides / J. Chen, J.C Lin, V. Purohit, M.B. Cutlip, S.L. Suib // Journals of Catalysis today. – 1997. – Vol. 33. – I. 1–3. – P. 205-214.
108. Xia, G.G. Efficient Stable Catalysts for Low Temperature Carbon Monoxide Oxidation. / G.G Xia, Y.G Yin, W.S Willis, J.Y Wang, S.L Suib. // Journal of Catalysis. – 1999. – Vol. 185. – I. 1. – P. 91-105.
109. Kanungo, S.B. Physicochemical properties of MnO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>-CuO and their relationship with the catalytic activity for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and CO oxidation / S.B. Kanungo. // JOURNAL OF CATALYSIS. - 1979. // – Vol. 58. – P. 419-435.
110. Gopi, T. Catalytic decomposition of ozone on nanostructured potassium and proton containing  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> catalysts. / T. Gopi, G. Swetha, S. Chandra Shekar, C. Ramakrishna, Bijendra Saini, R. Krishna, P.V.L. Rao. // Journal of catalytic communication. // - 2017. - Vol.92. - P.1-55.
111. Dong, Y.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanowires: A novel ozonation catalyst for water treatment



- / Y. Dong, H. Yang, K. He, S. Song, A. Zhang // Journal of Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 85. – P. 155–161.
112. Attar, L.A. Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide / L.A. Attar, A. Dyer // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Vol.12. – P. 1381–1386.
113. Dong, Y.  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanowires: a novel ozonation catalyst for water treatment / Y. Dong et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Vol. 85. – №. 3-4. – P. 155-161.
114. Balakumar, V. Ultrasonic synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods: An efficient catalytic conversion of refractory pollutant, methylene blue / V. Balakumar et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – Vol. 62. – P. 104870.
115. Li, C. Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using (MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AC as a catalyst / C. Li et al. // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 325. – P. 624-631.
116. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. - М.: Химия, 1986. – 215 с.
117. Конькова, Т.В. Техника экспериментальных исследований / Т.В. Конькова, Е.Ю. Каратеева, Н.В. Нефедова – М.: РХТУ им. Менделеева, 2001. – 48 с.
118. Moon, J. Synthesis of nanocrystalline manganese oxide powders: Influence of hydrogen peroxide on particle characteristics / J. Moon, M. Awano, H. Takagi, Y. Fujishiro // Journal of materials research. - 1999. - Vol. 14. - P. 4594-4601.
119. Kosmulski, M. Surface charging and points of zero charge. Vol. 145 / M. Kosmulski // CRC press, - 2009.
120. Gray, M.J. The point of zero charge of manganese dioxides / M.J. Gray, M.A. Malati // J. Electroanal. Chem. – 1978. – № 89. – P.135-140.
121. Zhou, S. Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: Kinetics and transformation products / S. Zhou, Z. Du, X. Li, Y. Zhang, Y. He, Y. Zhang // Royal Society Open Science. - 2019. - Vol. 6. - № 7. - P.190351.