

В диссертационный совет
РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Конюхова Валерия Юрьевича

на диссертационную работу Аунг Ко Зо «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей диоксида марганца», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – «Коллоидная химия».

1. Актуальность темы исследования

Исследования Аунг Ко Зо посвящены синтезу гидрозолей диоксида марганца, пригодных для получения нанесенных каталитически активных систем, и получению комплекса данных об их основных коллоидно-химических свойствах.

Актуальность данного исследования заключается в необходимости разработки доступных для воспроизведения и дальнейшего масштабирования методик синтеза золь с малыми концентрациями MnO_2 . Диоксид марганца – каталитически активное вещество, разработка коллоидно-химических основ получения и использования его гидрозолей или его предшественников является актуальной задачей.

2. Новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

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

Разработанные автором методики синтеза позволяют изготавливать системы с воспроизводимыми свойствами, с помощью которых возможно получение нанесенных каталитических слоев на различных носителях.

Достоверность приведённых результатов не вызывает сомнений. В работе использованы современное аналитическое оборудование, классические "мокрые" методы анализа, что является важным показателем надежности и достоверности полученных результатов и выводов.

Диссертационное исследование, представляемое на защиту Аунг Ко Зо, имеет **научную новизну**, а именно:

а) Автором разработаны оригинальные способы синтеза, позволяющие изготавливать гидрозоль MnO_2 , с агрегативной устойчивостью, достаточной для получения нанесенных катализаторов; определены максимальные концентрации гидрозоль, после достижения которых системы теряют свою агрегативную устойчивость.

б) Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золь (определены знак и величина электрокинетического потенциала синтезированных систем, установлено влияние значения величины рН и содержания электролитов на агрегативную устойчивость систем);

в) С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных золь, вычислены значения сложной константы Гамакера.

3. Значимость для науки и практики результатов диссертационного исследования

Научно-практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в получении комплекса данных об основных коллоидно-химических свойствах, необходимых для управляемого изготовления нанесенных катализаторов. Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО.

Полученные результаты могут служить базовыми для дальнейших научных исследований, посвященных изучению каталитических свойств диоксида марганца, синтезированного различными методами, и для исследований, посвященных направленному формированию структуры нанесенных функциональных слоев с заданной пористой структурой.

Результаты, полученные Аунг Ко Зо, имеют практическую значимость:

а) автор разработал простые и масштабируемые методики синтеза водных дисперсий наночастиц, сохраняющих постоянство химического и дисперсного состава в течение времени, достаточного для их практического применения.

б) автор экспериментально подтвердил, что образцы нанесенных катализаторов $MnO_2/\alpha-Al_2O_3$ проявляют каталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в присутствии пероксида водорода в разбавленных водных растворах. Это позволяет утверждать, что полученные системы могут быть использованы для получения нанесенных катализаторов, в том числе на носителях различной природы.

4. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации

Всего опубликовано 10 научных работ, содержащих результаты диссертационного исследования. Из них: 3 в научных изданиях из баз Scopus и Web of Science (3 из них в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК). Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня.

5. Соответствие содержания автореферата диссертации

В автореферате изложены основные идеи и выводы диссертации, степень новизны и практическая значимость результатов. Содержание автореферата соответствует диссертации, её структуре и удовлетворяет всем пунктам «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

6. Соответствие паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным научным решениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.10 – «Коллоидная химия». В пунктах:

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

8. Теории и модели строения двойных электрических слоев (ДЭС), определение параметров ДЭС.

9. Электрокинетические явления в дисперсных системах и их применение. Проблемы расчета электрокинетического потенциала.

13. Седиментационная и агрегативная устойчивости дисперсных систем. Теории агрегативной устойчивости и кинетика коагуляции лиофобных систем.

14. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем с различным агрегатным состоянием фаз.

7. Замечания по диссертационной работе

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

Далее в работе сообщается: «из литературных источников известно, что для разложения водного метиленового синего красителя характерно протекание реакции **по кинетике реакции первого порядка**». Сделана попытка это проверить: «...кинетические зависимости ...обработали в координатах реакции первого порядка». Т.е. на рис. 3.42 должны быть координаты $\ln D$ от t , но на нем по-прежнему нанесены координаты D от t , при этом через точки сделана попытка провести прямые. Понятно, что точки

вдоль них не ложатся, да еще и пересекают ось ординат при разных значениях D (исходная плотность одинакова для всех растворов и определяется начальной концентрацией красителя 1,2 мг/л).

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

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

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

5. На рис. 3.3 приведена зависимость электропроводности дисперсионной среды κ от времени проведения реакции для золь, синтезированных с различным мольным соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$. Наблюдается просто катастрофический разброс значений κ : от 800 до 1150 мкСм/см (чего быть не должно, так как электропроводность здесь определяют образующиеся в ходе реакции ионы OH^-). При этом некоторые кривые вместо увеличения κ со временем (образуются ионы с аномальной высокой подвижностью OH^-) идут вниз. Для чего нужно было проводить такие неинформативные исследования?

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

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

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

8. Заключение

На основании ознакомления с текстом диссертации, авторефератом и опубликованными автором работами, можно сделать следующее заключение: данная диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

Диссертационная работа удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» (п. 9), утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, Аунг Ко

Зо, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 – «Коллоидная химия».

Официальный

оппонент:

профессор кафедры химии
высоких энергий и
радиоэкологии РХТУ имени
Д.И. Менделеева, д.х.н.



Конюхов Валерий Юрьевич

Адрес: 129085 Москва, ул. Годовикова, д. 2, кв. 35

Телефон: +7-916-738-52-58

Адрес электронной почты: volkon_1@mail.ru

Специальность, по которой защищена диссертация: 02.00.15 «Кинетика и катализ»

