

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $MnO_2$ , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЕТИОНИНОМ

© 2020 г. А. В. Блинов, А. А. Кравцов, С. О. Крандиевский, В. П. Тимченко,  
А. А. Гвозденко, А. А. Блинова\*

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина 1, Ставрополь, 355009 Россия  
\*e-mail: blinov.a@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2019 г.

После доработки 19 июля 2019 г.

Принято к печати 30 июля 2019 г.

Предложен способ синтеза золь-гель методом наночастиц диоксида марганца, стабилизированных метионином. Проведены исследования оптических свойств золь-гелей  $MnO_2$ , морфологии, элементного и фазового состава. Выполнен квантово-химический расчет и построены модели образования химической связи между молекулой метионина и фрагментом элементарной ячейки диоксида марганца. По результатам компьютерного моделирования установлен наиболее вероятный механизм стабилизации наночастиц  $MnO_2$ .

**Ключевые слова:** наночастицы, диоксид марганца, метионин

**DOI:** 10.31857/S0044460X20020195

Наночастицы диоксида марганца вызывают значительный интерес исследователей как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения благодаря уникальным каталитическим [1] и адсорбционным [2] свойствам. Наноразмерный  $MnO_2$  является устойчивым соединением марганца и имеет перспективы широкого применения в различных областях науки и техники, в частности в производстве биосенсоров [3] и синтезе нитевидных кристаллов [4].

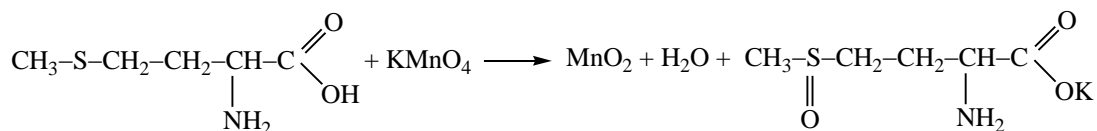
Анализ литературных данных выявил различные способы получения наноразмерного диоксида марганца. Один из методов основан на гидротермально-микроволновой обработке раствора перманганата калия и нитрита натрия в присутствии серной кислоты [8]. Недостатками гидротермально-микроволновой обработки являются необходимость использования дополнительного оборудования – автоклава, что усложняет процесс. К достоинствам гидротермально-микроволновой обработки относят высокую скорость протекания реакции, возможность направленного изменения фазового состава продуктов синтеза, равномерный нагрев всего объема реакционной среды, обеспечиваю-

щий фазовую и морфологическую однородность продукта [9].

Другим способом получения наноразмерных частиц оксида марганца является электрохимический способ [10], преимущество которого состоит в возможности управления скоростью процесса путем изменения величины тока или приложенного напряжения, что дает возможность задавать размеры получаемых наночастиц и их количество [11].

Синтез наночастиц  $MnO_2$ , стабилизированных метионином проведен с использованием золь-гель метода [12–13]. Несомненным преимуществом золь-гель метода является его простота и высокая воспроизводимость в лабораторных условиях для получения наночастиц различных веществ [5, 6]. Выбор метионина при синтезе наночастиц диоксида марганца в данной работе обусловлен возможностью использования данного вещества одновременно в качестве восстановителя в реакции химического восстановления  $MnO_2$  из  $MnO_4^-$  и в качестве стабилизатора полученных наноразмерных частиц  $MnO_2$  (схема 1).

Схема 1.



В рамках данной работы стояли задачи синтеза наночастиц  $\text{MnO}_2$ , стабилизированных метионином, а также исследования их оптических свойств, морфологии, элементного и фазового состава. Оптические свойства зольей диоксида марганца исследовали методом спектрофотометрии (рис. 1). Анализ спектров поглощения зольей показал, что максимум интенсивности поглощения, при соотношении  $\text{KMnO}_4$ :метионин = 1:1 лежит в области 350 нм. С увеличением концентрации метионина интенсивность поглощения смещается в область 340–320 нм. Также присутствуют полосы поглощения в области 500–580 нм, соответствующие электронным переходам в перманганат-ионе  $\text{MnO}_4^-$  [7]. При изменении мольного соотношения метионина от 1:5 до 1:1 интенсивность поглощения в этой области уменьшается и при соотношении  $\text{KMnO}_4$ :метионин = 1:1 полосы отсутствуют, что соответствует восстановлению  $\text{MnO}_2$  из  $\text{MnO}_4^-$ .

Предположим, что стабилизация наночастиц диоксида марганца может происходить по трем механизмам: (а) взаимодействием атома серы, входящего в состав метионина, с атомами кислорода в подрешетке неметалла элементарной ячейки диоксида марганца, (б) взаимодействием между азотом аминогруппы, находящимся в  $\alpha$ -положении в

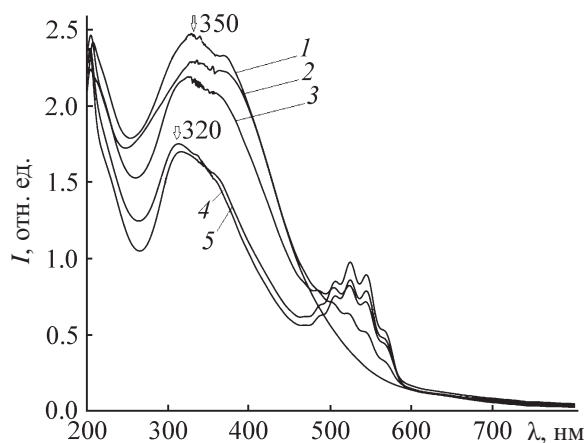


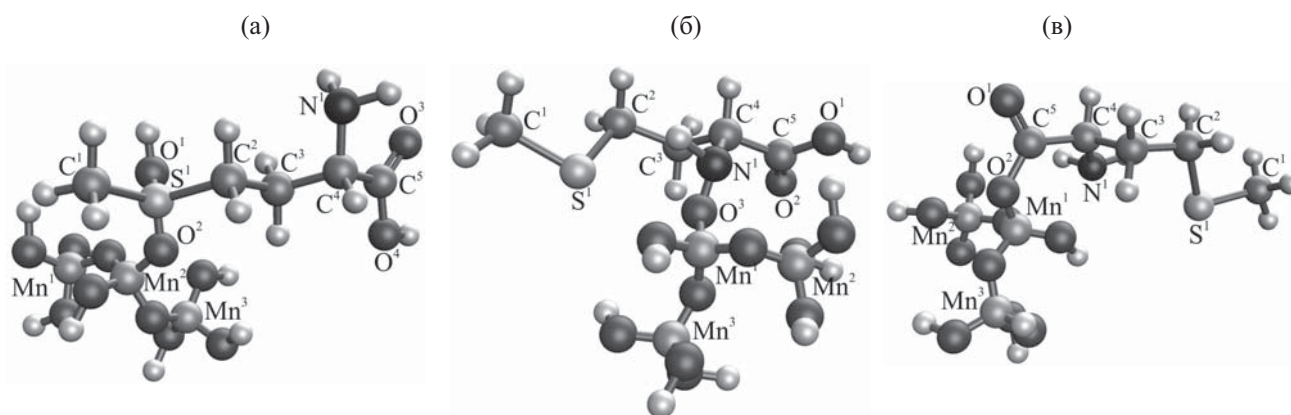
Рис. 1. Спектры поглощения зольей диоксида марганца с мольным соотношением  $\text{KMnO}_4$ :метионин = 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4), 1:5 (5).

молекуле метионина, и кислородом в подрешетке неметалла элементарной ячейки диоксида марганца, (в) взаимодействием кислорода карбоксильной группы метионина с атомом марганца во фрагменте элементарной ячейки диоксида марганца. Нами были построены модели для каждого из возможных механизмов взаимодействия молекул метионина при стабилизации наночастиц  $\text{MnO}_2$  (рис. 2) и проведен квантово-химический расчет значений полной энергии моделей (см. таблицу). В результате моделирования и анализа полученных данных установлено, что механизм стабилизации наночастиц диоксида марганца путем взаимодействия атома серы, входящего в структуру метионина с атомами кислорода в подрешетке неметалла элементарной ячейки диоксида марганца, является наиболее вероятным, так как обеспечивает минимальное значение полной энергии модели.

Размеры частиц в образцах зольей  $\text{MnO}_2$  определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Было установлено присутствие в образцах наночастиц  $\text{MnO}_2$  со средним гидродинамическим радиусом 25–30 нм.

Порошки исследовали методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа. Для изучения морфологии образцов  $\text{MnO}_2$  использовали растровую электронную микроскопию. Анализ микрофотографий показал, что в синтезированных образцах присутствуют крупные агрегаты наночастиц диоксида марганца различной формы и размеров. При увеличении разрешения видно, что агрегаты состоят из наночастиц сферической формы диаметром 41–72 нм.

При помощи рентгенофазового анализа идентифицировали различные фазы в образцах  $\text{MnO}_2$ . Анализ дифрактограммы показал присутствие слабоинтенсивных уширенных пиков, свидетельствующих о присутствии аморфизированной фазы  $\text{MnO}_2$ , с тетрагональной кристалли-



**Рис. 2.** Модели образования химической связи между метионином и  $MnO_2$ : (а) стабилизация наночастиц диоксида марганца путем взаимодействия серы с кислородом; (б) стабилизация наночастиц диоксида марганца путем взаимодействия между азотом аминогруппы и кислородом; (в) стабилизация наночастиц диоксида марганца путем взаимодействия кислорода карбоксильной группы с марганцем.

ческой решеткой, имеющей пространственную группу  $I4/m$  (параметры элементарной ячейки:  $a = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.8150 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.8470 \text{ \AA}$ ). Также установлено присутствие второй фазы  $Mn_3O_4$ , с тетрагональной кристаллической решеткой, имеющей пространственную группу  $I41/amd$  (параметры элементарной ячейки:  $a = 5.7574 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7574 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.4239 \text{ \AA}$ ).

Синхронный термический анализ осуществляли методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии совмещенными с масс-спектрометрией. В температурном диапазоне  $110\text{--}300^\circ\text{C}$  наблюдается выделение углекислого газа (по данным масс-спектрометрии), связанное с деструкцией метионина, сопровождающейся выделением теплоты и потерей массы образца (около 23%). В этом же температурном диапазоне происходит значительная потеря связанной воды. При дальнейшем нагревании образца в присутствии кислорода выше  $300^\circ\text{C}$   $Mn_2O_3$  окисляется до  $MnO_2$ . При температуре  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  происходит разложение  $MnO_2$  до  $Mn_2O_3$  с выделением кислорода. Также наблюдается выделение азота ( $NO$ , по данным масс-спектрометрии), связанное

с дальнейшим окислением и разложением метионина, сопровождающимся выраженным экзотермическим пиком. При достижении температуры  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  происходит переход  $Mn_2O_3$  в  $Mn_3O_4$  с выделением  $O_2$ , сопровождающийся поглощением энергии и потерей массы около 4%.

По данным масс-спектрометрии не наблюдается выделения оксида серы, поскольку температура разложения сульфатов выше  $1100^\circ\text{C}$ .

Таким образом, синтезированы наночастицы  $MnO_2$  золь-гель методом путем смешивания водных растворов перманганата калия и метионина. Установлено образование агрегатов наночастиц сферической формы со средним гидродинамическим радиусом  $25\text{--}30 \text{ нм}$  и диаметром  $41\text{--}72 \text{ нм}$ . Предположены три возможных механизма стабилизации наночастиц диоксида марганца и проведено молекулярное моделирование, по результатам которого установлено, что механизм стабилизации наночастиц диоксида марганца путем взаимодействия атома серы, входящего в структуру метионина, с атомами кислорода в подрешетке неметалла элементарной ячейки диоксида марганца является

Значения полных энергий моделей образования химической связи между метионином и  $MnO_2$

| Способ стабилизации наночастиц диоксида марганца метионином      | Полная энергия модели, ккал/моль |
|--|----------------------------------|
| Взаимодействие между серой с кислородом                          | -5064                            |
| Взаимодействие между азотом аминогруппы и кислородом             | -4987                            |
| Взаимодействие между кислородом карбоксильной группы и марганцем | -4913                            |

наиболее вероятным, так как обеспечивает минимальное значение полной энергии модели.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы  $MnO_2$  синтезировали золь-гель методом, путем химического восстановления  $MnO_2$  из  $MnO_4^-$ . Была подготовлена серия из 5 образцов с исходным составом:  $[KMnO_4] = 0.158$  ммоль/л,  $[Met] = 0.167, 0.334, 0.501, 0.668, 0.835$  ммоль/л. К водному раствору перманганата калия при температуре 20–25°C при постоянном перемешивании добавляли водный раствор метионина. После завершения реакции золи подвергали старению, отделяли надосадочную жидкость, промывали путем многократного центрифугирования и сушили при 100°C.

Фазовый состав образцов исследованы методом рентгенофазового анализа на приборе ARL Xtra, TermoScientific с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match. Медный катод ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), диапазон измерения  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ , частота дискретизации  $2\theta = 0.01^\circ$ . Оптические свойства зольей исследованы методом спектрофотометрии с использованием прибора СФ-56 в диапазоне 190–1100 нм. Распределение гидродинамических радиусов наночастиц по размерам исследовано методом фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе Photocor Complex (длина волны лазера 632.8 нм). Микрофотографии образцов получены на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA-3. Синхронный термический анализ, проведенный методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, совмещенными с масс-спектрометрией, осуществлен на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. В качестве программного обеспечения использован пакет программ NETZSCH Proteus-Thermal Analysis v. 6.1.0. Диапазон температур – 25–1050°C, скорость нагревания образца – 30 град/мин. Измерения проводили в потоке воздуха с расходом 40 мл/мин.

Построение моделей молекулярных структур диоксид марганца–метионин выполнено в молекулярном редакторе IQmol. Квантово-химический расчет моделей проведен с использованием программного обеспечения QChem.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект СП-1191.2019.4).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В., Makeeva И.С. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 9. С. 1452; Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I., Sokol'skii G.V., Makeeva I.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. Vol. 75. N 9. P 1420. doi 10.1023/A:1022216626347
2. Гришина А.В., Беляев А.П., Гришин В.В. // Молодой ученый. 2014. № 18. С. 121.
3. Окислы марганца / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. М: Изд. медицинской литературы, 1962. 176 с.
4. Белова А.И., Иткис Д.М., Семенов Д.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. С. 70.
5. Spanhel L., Anderson M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 2826. doi 10.1021/ja00008a004
6. Znaidi L., Soler Illia G.J.A.A., Benyahia S., Sanchez C., Kanaev A.V. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 428. P. 257. doi 10.1016/S0040-6090(02)01219-1
7. Воронцов Д.А., Егорова А.Е., Ким Е.Л., Марычев М.О., Петрова А.А., Портнов В.Н., Сомов Н.В. // Вестн. Нижегородск. унив. им. Н.И. Лобачевского. 2010. С. 210.
8. Бойцова О.В., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 5. С. 612; Boytsova O.V., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 5. P. 612. doi 10.1134/S0036023615050022
9. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Кувшинова Т.Б., Япрынцева А.Д. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 11. С. 1425; Egorysheva A.V., Gaitko O.M., Rudnev P.O., Kuvshinova T.B., Yapryntsev A.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 11. P. 1425. doi 10.1134/S0036023615110042
10. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Винокуров А.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 3. С. 494; Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Vinokurov A.V. // Russ. J. Phys.

- Chem. (A). 2013. Vol. 87. N 3. P 494. doi 10.1134/S0036024413030217
11. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. СПб: Изд. Политехн. унив., 2012. 259 с.
12. Lazareva S.V., Shikina N.V., Tatarova L.E., Ismagilov Z.R. // Eurasian Chem. Tech. J. 2017. N 19. P. 295.
13. Shaikh R.S., Rakh R.R., Ravangave L.S. // Int. Res. J. Sci. Eng. 2016. Vol. 4. N 1. P. 31.

## Synthesis of $\text{MnO}_2$ Nanoparticles Stabilized by Methionine

A. V. Blinov, A. A. Kravtsov, S. O. Krandievskii, V. P. Timchenko,  
A. A. Gvozdenko, and A. A. Blinova\*

North Caucasus Federal University, Stavropol, 355009 Russia  
\*e-mail: blinov.a@mail.ru

Received July 19, 2019; revised July 19, 2019; accepted July 30, 2019

A sol-gel method for the synthesis of manganese dioxide nanoparticles stabilized with methionine is proposed. The optical properties of  $\text{MnO}_2$  sols, as well as morphology, elemental and phase composition were studied. A quantum-chemical calculation was performed and models for the formation of a chemical bond between a methionine molecule and a fragment of a unit cell of manganese dioxide were constructed. According to the results of computer simulation, the most probable mechanism of stabilization of  $\text{MnO}_2$  nanoparticles was revealed.

**Keywords:** nanoparticles, manganese dioxide, methionine