

Научная статья
УДК 546.714
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MnO_2 : СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ И ТРАДИЦИОННЫХ ПОДХОДОВ

**Екатерина Владимировна Саенко¹, Павел Викторович Храмцов²,
Роман Александрович Бердников³, Виктор Александрович Вальцифер⁴**

^{1, 3, 4}*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия*

²*Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия*

¹*saenko_ekaterina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8229-0552>*

²*khramtsovpavel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1707-4423>*

³*romberdin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8143-1264>*

⁴*valtsiferv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>*

Аннотация

Современные тенденции в материаловедении требуют точного контроля морфологии и структуры наноматериалов, поскольку эти параметры определяют их функциональные свойства. В данной работе исследовано влияние методов синтеза (соосаждение и распылительная сушка) и допирования никелем на морфологию, текстуру и термическую стабильность оксидов марганца. Установлено, что распылительная сушка позволяет формировать сферические супрачастицы с контролируемым размером (11,6–18,3 нм) и развитой мезопористой структурой (2–50 нм) в отличие от традиционного осаждения, приводящего к образованию агломератов неправильной формы. Введение никеля (5 мол. %) способствует увеличению удельной поверхности (до 100,9 м²/г), стабилизации пористой структуры и появлению макропор, улучшающих массоперенос. Методами сканирующей электронной микроскопии, азотной адсорбции, КР-спектроскопии и термогравиметрического анализа показано, что распылительная сушка обеспечивает более однородную пористую структуру, а термическая обработка и допирование влияют на кристаллическую организацию и устойчивость материала.

Ключевые слова:

оксид марганца, распылительная сушка, мезопористые материалы, допирование, морфологический контроль, текстура

Финансирование:

работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-00268.

Для цитирования:

Влияние метода синтеза на текстурные характеристики MnO_2 : сравнительный анализ распылительной сушки и традиционных подходов / Е. В. Саенко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 30–36. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004.

Original article

THE ROLE OF SYNTHESIS METHOD ON THE TEXTURAL CHARACTERISTICS OF MnO_2 : COMPARATIVE ANALYSIS OF SPRAY DRYING AND TRADITIONAL APPROACHES

Ekaterina V. Saenko¹, Pavel V. Khramtsov², Roman A. Berdnikov³, Viktor A. Valtsifer⁴

^{1, 3, 4}*Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences—Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia*

²*Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms Ural Branch Russian Academy of Sciences—Branch of the Perm Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia*

¹*saenko_ekaterina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8229-0552>*

²*khramtsovpavel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1707-4423>*

³*romberdin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8143-1264>*

⁴*valtsiferv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>*

Abstract

Modern trends in materials science require precise control over the morphology and structure of nanomaterials, as these parameters determine their functional properties. This work investigates the influence of synthesis methods (co-precipitation and spray drying) and nickel doping on the morphology, texture, and thermal stability of manganese oxides. It has been established that spray drying allows us to form spherical supraparticles with a controlled size (11.6–18.3 nm) and a developed mesoporous structure (2–50 nm), in contrast to traditional precipitation, which leads to the formation of irregularly shaped agglomerates. The introduction of nickel (5 mol%) contributes to an increase in specific surface area (up to 100.9 m²/g), stabilization of the porous structure, and the appearance of macropores that improve mass transfer. Using scanning electron microscopy, nitrogen adsorption, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis, it has been shown that spray drying provides a more uniform porous structure, while heat treatment and doping affect the crystalline organization and stability of the material.

Keywords:

manganese oxide, spray drying, mesoporous materials, doping, morphological control, texture

Funding:

The work was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-23-00268.

For citation:

The role of synthesis method on the textural characteristics of MnO₂: comparative analysis of spray drying and traditional approaches / E. V. Saenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 30–36. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.004.

Введение

Современные тенденции в материаловедении демонстрируют критическую зависимость функциональных характеристик наноматериалов от их структурной организации, которая, в свою очередь, определяется условиями синтеза, составом и методами получения. Особую актуальность приобретает задача управления размером, формой и морфологией нанообъектов, поскольку эти параметры напрямую влияют на их каталитические, электрохимические, сорбционные и биомедицинские свойства [1; 2]. Данная проблема находится на стыке коллоидной химии, физики мягких сред и порошковой технологии, что подчеркивает ее междисциплинарную значимость.

Оксиды марганца представляют собой перспективный класс материалов благодаря уникальному структурному разнообразию, включающему слоистые и туннельные типы, что позволяет формировать пористые системы с иерархией пор от ультрамикро- до мезоразмерного диапазона [3–5]. Их кристаллическая структура образована октаэдрическими блоками [Mn²⁺(OH)₆], [Mn³⁺(O, OH)₆] и [Mn⁴⁺O₆], связанными через общие вершины и/или ребра. При этом пористость материала формируется *in situ* в ходе синтеза, а ее топология (размер, форма, взаимное расположение пор) определяется морфологией первичных частиц. Однако до сих пор остается нерешенной фундаментальная проблема одновременного контроля кристаллической структуры и морфологии оксидов марганца, что ограничивает возможности их направленного дизайна для конкретных приложений.

В последних исследованиях [6; 7] установлено, что условия сушки играют ключевую роль в формировании кристаллической фазы MnO₂, когда можно значительно снизить энергетический барьер фазовых переходов между различными модификациями MnO₂ и обеспечить направленную сборку [MnO₆]-октаэдров в контролируемых условиях. В работе [1] изучены температурно-зависимые фазовые превращения $\alpha\text{-MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, подтверждающие тесную взаимосвязь «состав — структура — свойства». Особое внимание уделено необходимости точного регулирования размера частиц, морфологии, удельной поверхности и степени окисления марганца. Среди ключевых нерешенных проблем выделяются: низкая проводимость; полидисперсность частиц; неконтролируемые процессы диспропорционирования марганца.

Для преодоления этих ограничений перспективным представляется использование метода распылительной сушки, обеспечивающего формирование сферических супрчастиц — сложных микроразмерных агрегатов, состоящих из первичных наночастиц. Данный метод обеспечивает высокую воспроизводимость морфологии частиц, что открывает новые возможности для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью установления корреляций между параметрами синтеза, структурой и функциональными характеристиками. Полученные результаты позволяют разработать универсальные принципы рационального дизайна супрачастиц с оптимизированными свойствами для применения в различных областях (катализ, энергонакопительные системы, сорбционные и биомедицинские технологии).

Результаты

Образцы оксидов марганца получали методом соосаждения из водных растворов 0,5 М $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,33 М KMnO_4 в щелочной среде (избыток NaOH). Образовавшийся осадок подвергали фильтрации и многократной промывке деионизированной водой до достижения нейтрального значения pH. Часть полученного материала гранулировали вымораживанием, часть — термически обрабатывали при 150 °С в течение 6 ч. Для получения допированных никелем образцов (5 мол. %) на стадии приготовления реакционной смеси в раствор $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли стехиометрическое количество $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последующие стадии синтеза проводили по аналогичной методике. Метод получения сферических частиц включал стадию распылительной сушки полученной суспензии с использованием установки JS-MINI-8000. Суспензию подавали в форсунку через перистальтический насос, где происходило ее диспергирование в камере сушки при температурах 150 или 200 °С. Скорость подачи суспензии варьировали от 10 до 50 %, а частоту работы распылительной иглы устанавливали на уровне 200 или 400 сек. Мгновенное испарение растворителя приводило к формированию сферических частиц, которые затем отделяли в циклонном сепараторе.

Морфологические особенности образцов выявляли на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta FEG650 (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды). Рамановские измерения проводили на рамановском спектрометре SENTERRA (Bruker, Германия). Для проведения термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур 25–1100 °С при скорости нагрева 5 °С/мин⁻¹ использовался анализатор TGA/DSC 1 (Mettler Toledo, Швейцария). Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при — 196 °С на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации материала в вакууме при 105 °С в течение 3 ч. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали с использованием модели Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) в диапазоне относительного давления $P/P_0 \approx 0,05\text{--}0,25$. Общий объем пор V_{tot} рассчитывали из объема азота V_s , адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 \approx 0,99$. Значения распределения пор по размерам и среднего диаметра пор получали из изотерм десорбции методом Барретта — Джойнера — Халенды (BJH).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), синтезированные методом осаждения образцы оксидов марганца характеризуются образованием агломератов неправильной формы, состоящих из частиц чешуйчато-пластинчатой морфологии (рис. 1). Термическое модифицирование образцов не привело к значительным изменениям размеров и формы частиц. В то же время применение метода распылительной сушки в процессе синтеза способствовало формированию сферических частиц, что свидетельствует о существенном влиянии метода синтеза на морфологию получаемых материалов. Более того, результаты исследований синтеза оксидов марганца методом распылительной сушки выявили четкую корреляцию между скоростью подачи суспензии и размером формирующихся частиц (таблица). Установлено, что увеличение скорости подачи суспензии сопровождается уменьшением среднего размера частиц с 18,3 до 11,6 нм. Удельная поверхность синтезированных образцов варьировалась в диапазоне 36,0–100,9 м²/г, достигая максимальных значений для никельдопированного материала. Объем пор исследуемых образцов находился в пределах 0,13–0,38 см³/г, что указывает на развитие мезопористой структуры. Повышение температуры сушки с 150 до 200 °С способствовало увеличению удельной поверхности, что может быть связано с интенсификацией процессов удаления растворителя и формированием более развитой текстуры. Введение никелевого допанта оказало значительное влияние на текстуру материала, приводя к существенному росту удельной поверхности (таблица, образец 7).

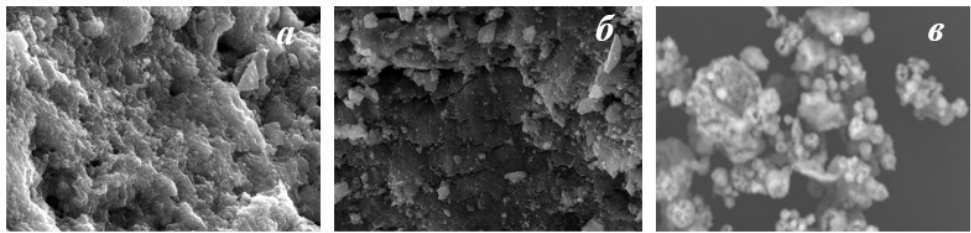


Рис. 1. SEM-изображения оксидов марганца:
a — воздушно-сухой (метод осаждения); *б* — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); *в* — распылительная сушка при 200 °С

Текстурные характеристики образцов оксида марганца

Параметр	Метод											
	Распылительная сушка								Соосаждение			
	Образец											
	SD-1	5	SD-3	SD-4	SD-5	6	SD-7	7	1	2	3	4
Температура, °С	150	150	150	150	150	200	200	200	25	25	150	150
Скорость подачи, %	10	20	30	40	50	20	40	20	—	—	—	—
Частота, сек	400	400	200	400	400	400	400	400	—	—	—	—
$S_{уд}$, м²/г	46,8	47,1	47,9	47,3	48,3	60,8	36,0	100,9	136,3	147,6	124,5	132,3
$D_{ср}$, нм	18,3	17,1	16,5	14,5	11,6	15,1	14,3	14,9	15,3	13,7	15,9	15,5
V_{tot} , см³/г	0,20	0,20	0,20	0,17	0,14	0,23	0,13	0,38	0,52	0,51	0,50	0,52

Для образцов, синтезированных методом осаждения, наблюдалось снижение удельной поверхности при повышении температуры термического модифицирования, что обусловлено процессами спекания и рекристаллизации. Однако введение допанта способствовало стабилизации текстуры и увеличению удельной поверхности, что подтверждает их роль в подавлении термически индуцированной деградации пористой структуры.

Адсорбционные изотермы азота для образцов, синтезированных методом осаждения, демонстрируют IV тип с H3-гистерезисом (по классификации IUPAC) и характерны для мезопористых материалов с щелевидными или нерегулярными порами (рис. 2). Использование в процессе синтеза распылительной сушки привело к формированию более сложной пористой структуры — изотермы IV типа с H3-H4-гистерезисом (см. рис. 2). Образец 7 показал наибольшую адсорбционную емкость (до 337 см³/г при $P/P_0 \approx 1$), что согласуется с его высокой удельной поверхностью (100,9 м²/г). Образцы 5 и 6 демонстрируют схожие изотермы, но с меньшей адсорбцией (148,6 и 130,4 см³/г соответственно), что отражает их меньшую пористость.

Анализ данных распределения пор выявил, что основной диапазон пор находится в интервале 2–50 нм с пиками в области 3–10 и 10–30 нм (см. рис. 2). Микропоры практически отсутствуют. Использование распылительной сушки формирует более однородные мезопоры благодаря контролируемому испарению растворителя. В сравнении традиционные методы дают менее развитую пористость с преобладанием узких пор. Введение допирующего иона увеличивает долю широких мезопор (10–30 нм) и макропор, улучшая транспортные свойства материала. Так, в образце 7 обнаружены макропоры (см. рис. 2).

Общей особенностью КР-спектров образцов является низкая комбинационная активность (рис. 3). Доминируют полосы в области волновых чисел 550–650 см⁻¹, типичные для слоистых или туннельных структур оксидов марганца. Термическое модифицирование при 150 °С приводит к усилению валентного колебания $\nu_3(\text{Mn-O})$ в базисной плоскости слоев $[\text{MnO}_6]$. Метод распылительной сушки способствует усилению симметричного валентного колебания $\nu_2(\text{Mn-O})$ в октаэдрических группах $[\text{MnO}_6]$. Введение никеля вызывает сильную аморфизацию с нарушением дальнего порядка.

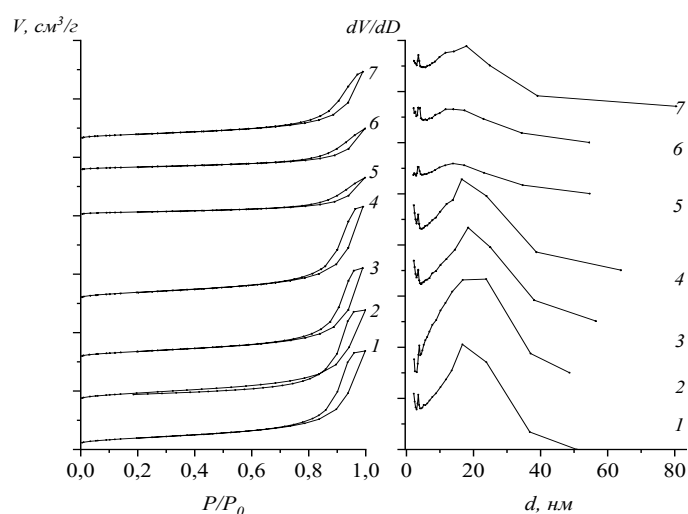


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота и распределение пор по размерам образцов оксида марганца:
1 — воздушно-сухой (метод осаждения); 2 — воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения);
3 — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); 4 — термически модифицированный
при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); 5 — распылительная сушка при 150 °С; 6 — распылительная
сушка при 200 °С; 7 — распылительная сушка при 150 °С, образец, допированный никелем

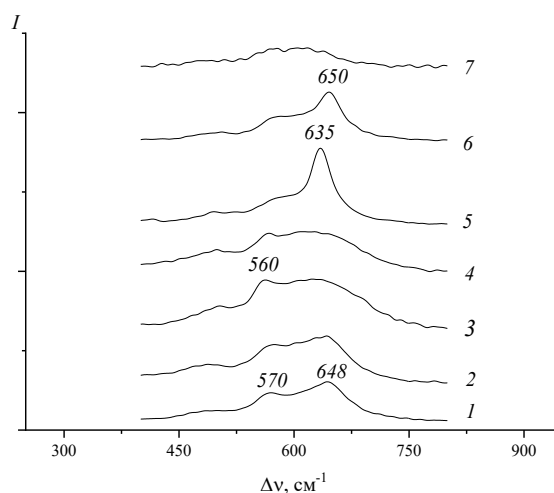


Рис. 3. КР-спектры образцов оксида марганца:
1 — воздушно-сухой (метод осаждения); 2 — воздушно сухой, допированный никелем (метод осаждения);
3 — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); 4 — термически модифицированный
при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); 5 — распылительная сушка при 150 °С;
6 — распылительная сушка при 200 °С; 7 — распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем

По результатам ДТА (рис. 4) для всех образцов в интервале температур до 250 °С происходит удаление структурной воды с сохранением слоистого мотива строения. Следующий этап дегидратации связан с конденсацией ОН-групп и плавной потерей веса вплоть до 750 °С у образцов, синтезированных методом осаждения, и до 870 °С у образцов, полученных с помощью распылительной сушки. Однако не исключено частичное удаление дополнительного количества координированной воды с наложением структурных изменений оксида марганца. Далее потеря веса связана с выделением кислорода. Общая потеря веса (%): образец 1, воздушно-сухой (метод осаждения) — 17,42; образец 2, воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения) — 17,26; образец 3, термически модифицированный

при 150 °С (метод осаждения) — 17,34; образец 4, термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения) — 17,70; образец 5, распылительная сушка при 150 °С — 23,65; образец 6, распылительная сушка при 200 °С — 29,01; образец 7, распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем — 20,62.

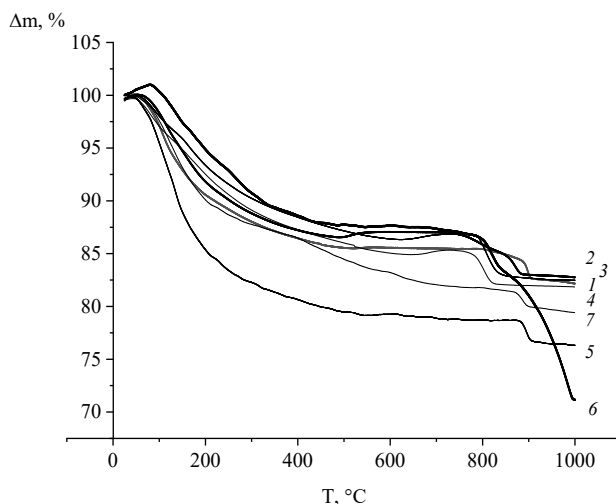


Рис. 4. Кривые изменения массы образцов оксида марганца:

1 — воздушно-сухой (метод осаждения); 2 — воздушно-сухой, допированный никелем (метод осаждения); 3 — термически модифицированный при 150 °С (метод осаждения); 4 — термически модифицированный при 150 °С, допированный никелем (метод осаждения); 5 — распылительная сушка при 150 °С; 6 — распылительная сушка при 200 °С; 7 — распылительная сушка при 150 °С, образец допированный никелем

Таким образом установлено, что метод синтеза оказывает значительное влияние на морфологию и текстуру оксидов марганца. Традиционное соосаждение приводит к формированию агломератов неправильной формы с чешуйчато-пластинчатой морфологией, в то время как применение распылительной сушки позволяет получать сферические супрачастицы с контролируемым размером (11,6–18,3 нм). Распылительная сушка способствует формированию более однородной пористой структуры с преобладанием мезопор (2–50 нм), тогда как традиционные методы приводят к образованию нерегулярных пор с щелевидной морфологией. Удельная поверхность синтезированных образцов варьируется в диапазоне 36,0–147,6 м²/г, достигая максимальных значений для никельдопированных материалов вне зависимости от метода синтеза. Введение никеля (5 мол. %) стабилизирует пористую структуру, предотвращая термически индуцированную деградацию, и способствует появлению макропор, улучшающих транспортные свойства материала.

Выводы

Проведенные исследования демонстрируют, что морфологические и текстурные характеристики оксидов марганца существенно зависят от выбранного метода синтеза, условий сушки и введения допирующих добавок. Распылительная сушка является эффективным методом управления морфологией и текстурой оксидов марганца, обеспечивает формирование сферических частиц с развитой мезопористой структурой. Введение никеля в состав MnO₂ способствует стабилизации текстуры и увеличению удельной поверхности, что критически важно для практического использования в каталитических, электрохимических и биомедицинских приложениях. Полученные результаты позволяют сформулировать универсальные принципы синтеза MnO₂ с регулируемыми свойствами, что имеет значительный потенциал для разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Список источников

1. Yadav P., Bhaduri A. and Thakur A. Manganese oxide nanoparticles: an insight into structure, synthesis and applications // *ChemBioEng Rev.* 2023. Vol. 10, № 4. P. 510–528.
2. Joudeh N. and Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists // *J. Nanobiotechnology.* 2022. Vol. 20, № 1. P. 262. doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
3. Kumar N. et al. Morphology and phase tuning of α - and β - MnO_2 nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well-coordinated energy storage and visible-light-driven photocatalytic behaviour // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 40. P. 25041–25053. doi: 10.1039/C7RA02013A.
4. Gu H. et al. Adjacent single-atom irons boosting molecular oxygen activation on MnO_2 // *Nat. Commun.* 2021. Vol. 12, № 1. P. 5422. doi: 10.1038/s41467-021-25726-w.
5. Li W. et al. Performance modulation of α - MnO_2 nanowires by crystal facet engineering // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 8987. doi: 10.1038/srep08987.
6. Shi M. et al. Scalable gas-phase synthesis of 3D microflowers confining MnO_2 nanowires for highly-durable aqueous zinc-ion batteries // *J. Power Sources.* 2020. Vol. 463. P. 228209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228209>.
7. Zheng X. et al. Templating preparation of cannular congeries of MnO_2 and porous spheres of carbon and their applications to high performance asymmetric supercapacitor and lithium-sulfur battery // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. Vol. 610. P. 125740. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125740>.

References

1. Yadav P., Bhaduri A. and Thakur A. Manganese oxide nanoparticles: an insight into structure, synthesis and applications. *ChemBioEng Rev.*, 2023, vol. 10, no. 4, pp. 510–528.
2. Joudeh N. and Linke D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J. Nanobiotechnology*, 2022, vol. 20, no. 1, p. 262. doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
3. Kumar N. et al. Morphology and phase tuning of α - and β - MnO_2 nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well-coordinated energy storage and visible-light-driven photocatalytic behaviour. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 40, pp. 25041–25053. doi: 10.1039/C7RA02013A.
4. Gu H. et al. Adjacent single-atom irons boosting molecular oxygen activation on MnO_2 . *Nat. Commun.*, 2021, vol. 12, no. 1, p. 5422. doi: 10.1038/s41467-021-25726-w.
5. Li W. et al. Performance modulation of α - MnO_2 nanowires by crystal facet engineering. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, no. 1, p. 8987. doi: 10.1038/srep08987.
6. Shi M. et al. Scalable gas-phase synthesis of 3D microflowers confining MnO_2 nanowires for highly-durable aqueous zinc-ion batteries. *J. Power Sources*, 2020, vol. 463, p. 228209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228209>.
7. Zheng X. et al. Templating preparation of cannular congeries of MnO_2 and porous spheres of carbon and their applications to high performance asymmetric supercapacitor and lithium-sulfur battery. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, vol. 610, p. 125740. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125740>.

Информация об авторах

Е. В. Саенко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
П. В. Храмов — доктор биологических наук, старший научный сотрудник;
Р. А. Бердников — аспирант;
В. А. Вальцифер — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

E. V. Saenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
P. V. Khramtsov — DSc (Biology), Senior Researcher;
R. A. Berdnikov — Postgraduate Student;
V. A. Valtzifer — DSc (Engineering), Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 21.07.2025; принята к публикации 11.08.2025.
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 21.07.2025; accepted for publication 11.08.2025.