

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:546.712:546.26:544.643.076.2

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ  
КОМПОЗИТА MnO/C В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

© 2024 г. Г. С. Захарова<sup>a</sup> \*, З. А. Фаттахова<sup>a</sup>, А. А. Трофимов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 02.09.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

Гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора перманганата калия с аскорбиновой кислотой и последующим отжигом прекурсора в инертной атмосфере при температуре 500°C впервые синтезированы композиты на основе монооксида марганца кубической сингонии MnO/C. Установлено, что ключевым параметром, определяющим особенности формирования композита, является молярное соотношение компонентов реакционной массы Mn : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = 1 : (0.75–1.5). Предложен механизм образования композита MnO/C. Максимальное содержание углерода в композитном материале составляет ~3 мас. %. Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализа, КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота определены основные физико-химические характеристики синтезированных композитов. Исследование поведения MnO/C в качестве анодного материала литий-ионного источника тока показало эффективность его использования только при высоких плотностях тока.

**Ключевые слова:** MnO, углерод, композит, аскорбиновая кислота, гидротермальный синтез, анодный материал

DOI: 10.31857/S0044457X24120116, EDN: IWASMQ

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды марганца являются материалами широкого практического назначения и могут использоваться в качестве катализаторов [1–3], реагентов магнитно-резонансной томографии [4], естественных контейнеров в адресной доставке лекарственных препаратов [5], антибактериальных препаратов [6], газовых [7] и биосенсоров [8]. Среди оксидов марганца внимание исследователей привлекает MnO как потенциальный анодный материал литиевых источников тока, теоретическая разрядная емкость которого (756 мАч/г) почти в два раза превышает теоретическую разрядную емкость графита (372 мАч/г). Кроме того, MnO отличается низкими значениями потенциала гистерезиса (~0.8 В) и редокс-потенциала (1.032 В относительно Li/Li<sup>+</sup>), определяющими эффективность работы химического источника

тока [9–11], а также обладает высокой плотностью (5.43 г/см<sup>3</sup>) и является экологически безопасным соединением. Монооксид марганца известен как природный минерал манганозит, кристаллизующийся в кубической сингонии. Подобно другим оксидам переходных металлов использование MnO ограничивается его низкой проводимостью и недостаточной электрохимической стабильностью, обусловленной заметным изменением объема при электрохимическом циклировании вследствие протекания конверсионной реакции [12–14]. Решением указанных проблем является использование гибридных углеродсодержащих материалов MnO/C, в которых углерод выполняет роль буфера за счет высокой гибкости и пористости материала, предотвращающего критическое изменение объема в процессе циклирования, а также компонента, позволяю-

щего значительно повысить проводимость системы в целом. Так, было показано, что разрядная емкость анода на основе MnO, равная 621 мАч/г после 100 циклов заряда/разряда и плотности тока 0.2 А/г, упала до 198 мАч/г, тогда как композит MnO/C в процессе циклирования при плотности тока 0.2 А/г (200 циклов заряда/разряда) показал уменьшение первоначальной разрядной емкости, равной 993 мАч/г, до 669.3 мАч/г, что составляет 67.4% от первоначального значения [15]. Дополнительно электрохимические параметры химических источников тока можно улучшить, используя электродный материал в нанодисперсном состоянии. Однако из-за склонности частиц монооксида марганца к агломерации, приводящей к снижению характеристик электрохимического поведения анодного материала, положительный эффект в этом случае является минимальным [16, 17].

В ходе многочисленных исследований было показано, что комбинация активного MnO с углеродной матрицей является верным решением проблемы, позволяющим оптимизировать электрохимические параметры литиевых источников тока [18–20]. Для получения углеродсодержащего материала на основе MnO предложены различные синтетические подходы. Композиты MnO/C могут быть получены методом электроформовки [21], химическим осаждением из паровой фазы [22], золь-гель методом с последующим отжигом [23], термолизом [24], с использованием реакции горения [25]. Однако наиболее перспективным методом синтеза композита MnO/C является гидротермальная обработка реакционной смеси, обеспечивающая протекание реакции в мягких условиях низкозатратно и экологически безопасно [26, 27]. В качестве источника углерода используют доступные и дешевые углеродсодержащие соединения, легко подвергающиеся карбонизации при гидротермальной обработке в автоклаве, например глюкозу [28, 29] и трубчатые грибы [30, 31].

В настоящей работе впервые гидротермально-микроволновой обработкой водного раствора перманганата калия и аскорбиновой кислоты как источника углерода с последующим отжигом в инертной атмосфере получен композит MnO/C, исследованы его текстурные, термические и электрохимические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали перманганат калия KMnO<sub>4</sub> и аскорбиновую кислоту C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> марки “х. ч.”. Композит MnO/C синтезировали в две стадии. На первой стадии водный раствор, содержащий KMnO<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> в молярном соотношении Mn : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = 1 : (0.25–2.5), помещали в реактор Monowave 300 (Anton Parr) и выдерживали при температуре 200°C и постоянном перемешивании в течение 20 мин. В результате были получены осадки, обозначенные как MnO-X, где X – мольное содержание аскорбиновой кислоты в реакционной массе, которые далее использовали в качестве прекурсоров. На второй стадии MnO-X подвергали прокаливанию в токе азота со скоростью 5 град/мин при температуре 400–600°C в течение 1 ч. Для сравнения также был получен чистый монооксид марганца MnO методом осаждения из реакционного раствора, содержащего KMnO<sub>4</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> в молярном соотношении 1 : 2, с последующим отжигом полученного осадка в токе азота при температуре 500°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Морфологию порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6390 LA со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре inVia Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Для понижения поглощения лазерного излучения, приводящего к нагреву образца и изменению его структуры, мощность лазера уменьшали до 1%. Термический анализ выполняли на анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403, при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха (ТГ-ДСК-МС). Определение содержания общего углерода проводили с помощью экспресс-анализатора Metavak CS-30. Текстурные характеристики композитов (удельная поверхность  $S_{БЕТ}$ , объем пор  $V_{пор}$ , преимущественный диаметр пор  $D_{пор}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунauerа–Бенедикта–Телльса (ББТ).

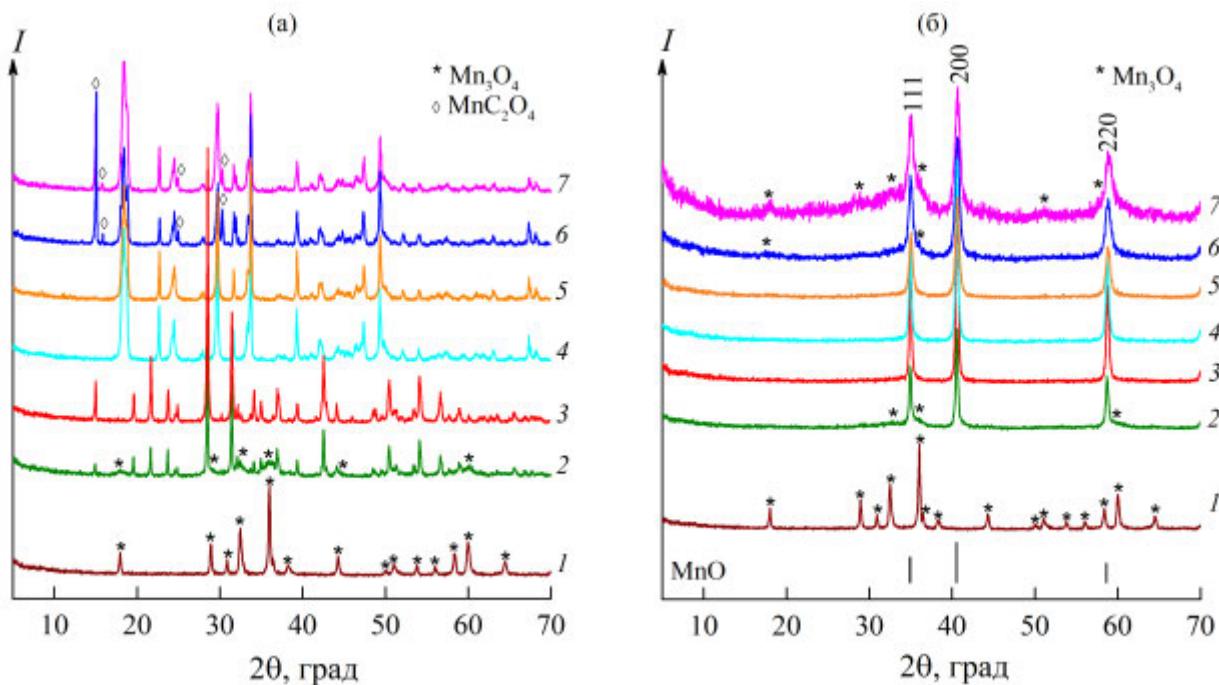
науэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Анализ пористости материалов выполняли с использованием данных изотерм сорбции по методу Барретта–Джойнера–Халенда.

Оценку электрохимических свойств материалов осуществляли в составе анодного полуэлемента для литий-ионных источников тока. При изготовлении электрода использовали пасту следующего состава: 80 мас. % основного компонента, 10 мас. % электропроводящей добавки (углеродная сажа), 10 мас. % полимерного связующего поливинилиденфторида, растворенного в н-метилпирролидоне. Токоподводом для пасты служила сетка из нержавеющей стали с рабочей поверхностью  $1.5 \times 1.5$  см. Удельная загрузка активного материала составляла 3–4 мг/см<sup>2</sup>. После сушки электродов под вакуумом при 120°C в течение 12 ч дальнейшие работы проводили в перчаточном боксе (содержание O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O составляло 0.1 м.д.). Все измерения проводили по трехэлектродной схеме во фторопластовой ячейке при плотной упаковке электродов с использованием полипропиленового сепаратора и 1 М раствора LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1 по объему) в качестве электролита. Электрохимические испытания проводили с использованием потенциостата Wonatech Zive SP2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что фазовый состав конечного продукта реакции зависит от состава прекурсора MnO-X и определяется молярным соотношением компонентов в реакционной массе. Согласно данным РФА, в результате гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при X = 0.25 образуется Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 109250) (рис. 1a). При увеличении содержания аскорбиновой кислоты в реакционной смеси до X = 0.5 в составе прекурсора помимо основной фазы гидроксооксалата марганца (MnOH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 96427) фиксируются следовые количества Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Дальнейшее повышение содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе до X = 0.75 и 1–1.5 приводит к образованию прекурсоров состава (MnOH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (ICSD 150588) соответственно. При молярном соотношении исходных компонентов  $1.5 < X \leq 2.5$  наблюдается формирование прекурсора смешанного состава, содержащего MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O и MnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICPDS 32-0646) в качестве основной и примесной фаз соответственно.

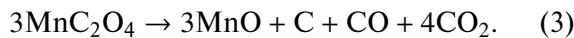
Формирование углеродсодержащего композита на основе структуры MnO происходит в результате термолиза прекурсоров в атмосфере азота. Определена оптимальная температура отжига



**Рис. 1.** Дифрактограммы прекурсоров MnOn-X (а), композитов MnOn/C-X (б) при X = 0.25 (1), 0.5 (2), 0.75 (3), 1 (4), 1.5 (5), 2 (6), 2.5 (7) и позиции брэгговских пиков Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 109250) и MnO (ICSD 657309).

прекурсоров, равная 500°C. Ниже указанной температуры в продуктах реакции наряду с основной фазой MnO присутствует в качестве примеси  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. S1). Повышение температуры термолиза прекурсоров до 600°C приводит к уменьшению содержания углерода в конечном продукте. Изучение фазового состава конечных продуктов, образующихся в результате отжига прекурсоров состава MnO-X ( $0.25 \leq X \leq 2.5$ ) при температуре 500°C, показало, что при  $X < 0.75$  и  $X > 1.5$  в качестве примеси фиксируется  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  соответственно (рис. 1б). Формирование композита на основе MnO наблюдается лишь при термолизе прекурсора состава MnO-X ( $0.75 \leq X \leq 1.5$ ).

Учитывая фазовый состав прекурсора и конечного продукта, образующегося в результате термолиза прекурсора в атмосфере азота, предложен следующий механизм образования композита MnO/C:



Образование композита на основе структуры MnO наблюдается в результате поэтапного термолиза дигидроксооксалата марганца (реакция (1)) или оксалата марганца дигидрата (реакция (2)) через образование безводного оксалата марганца с последующим его разложением и формированием углеродсодержащего композита MnO/C (реакция (3)). Следует отметить, что наличие в составе прекурсора  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , образующегося при гидротермально-микроволновой обработке реакционной смеси с содержанием аскорбиновой кислоты  $X > 1.5$ , не приводит к образованию композита MnO/C. Возможно, это объясняется высокой реакционной способностью MnO, формирующегося при избыточном коли-

честве безводного оксалата марганца по реакциям:



Синтезированные композиты MnO/C-X кристаллизуются в кубической сингонии с пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , их параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Установлено, что параметр  $a$  кристаллической решетки практически не зависит от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе. С помощью уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов MnO:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}, \quad (6)$$

где  $D_{hkl}$  – размер кристаллитов,  $k$  – безразмерный коэффициент формы частиц, равный 0.9 (постоянная Шеррера),  $\Delta(2\theta)$  – полуширина угла дифракции,  $\theta$  – брэгговский угол,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (табл. 1). Расчет вели по дифракционным пикам (111), (200) и (220). Установлено, что варьированием содержания органической компоненты в реакционной массе можно существенно изменять средний размер частиц MnO.

На рис. 2 показана морфология композитов MnO/C в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе. По данным СЭМ, порошки композитов MnO/C-X состоят из сильно агломерированных частиц. С увеличением содержания  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в реакционной смеси размер частиц композита заметно уменьшается, при этом появляются частицы с формой, близкой к кубу.

Методом КР-спектроскопии был выполнен анализ основной фазы и углеродной компоненты композитов MnO/C (рис. 3). В интервале частот 400–800  $\text{cm}^{-1}$  фиксируется интенсивная по-

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки ( $a$ ), средний размер кристаллитов MnO ( $D_{hkl}$ ), текстурные характеристики и содержание углерода (С) в композитах MnO/C-X и MnO по данным химического анализа

Композит	$a, \text{\AA}$	$D_{hkl}, \text{нм}$	$S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	С, мас. %
MnO/C-0.75	4.442(2)	26	22.5	0.13	22	1.86
MnO/C-1	4.445(2)	23	18.9	0.12	17	2.96
MnO/C-1.5	4.440(5)	16	29.7	0.14	13	3.02
MnO	4.440(4)	22	26	0.11	13	—

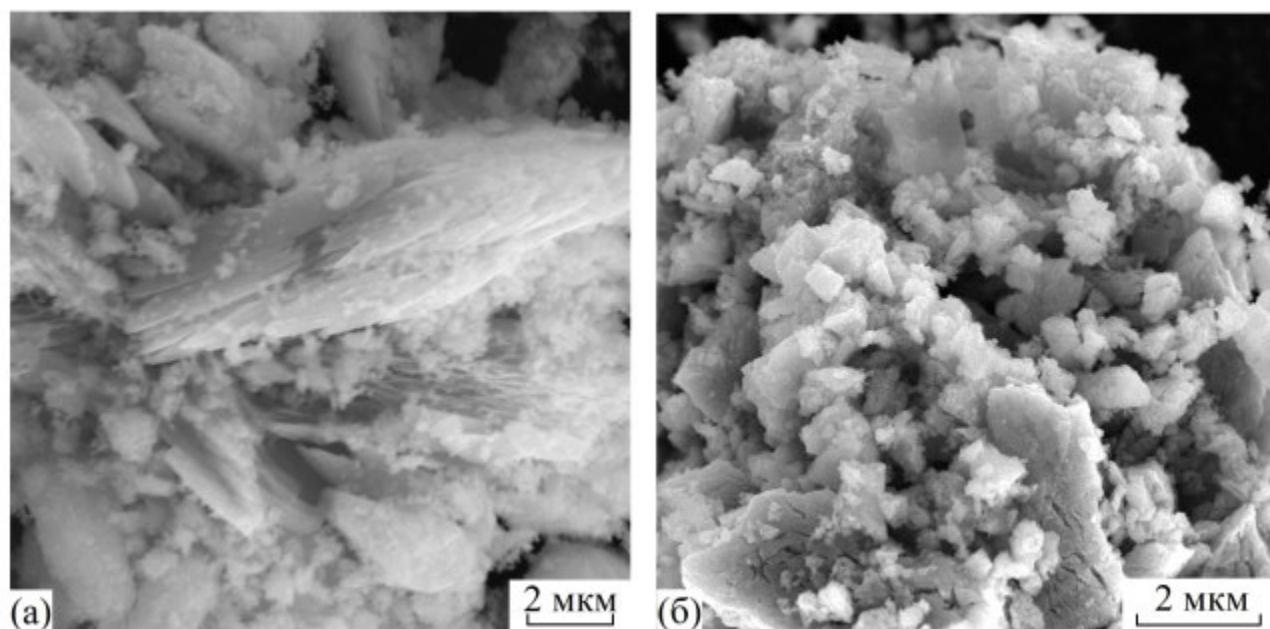


Рис. 2. СЭМ-изображения композитов MnO/C-0.75 (а) и MnO/C-1.5 (б).

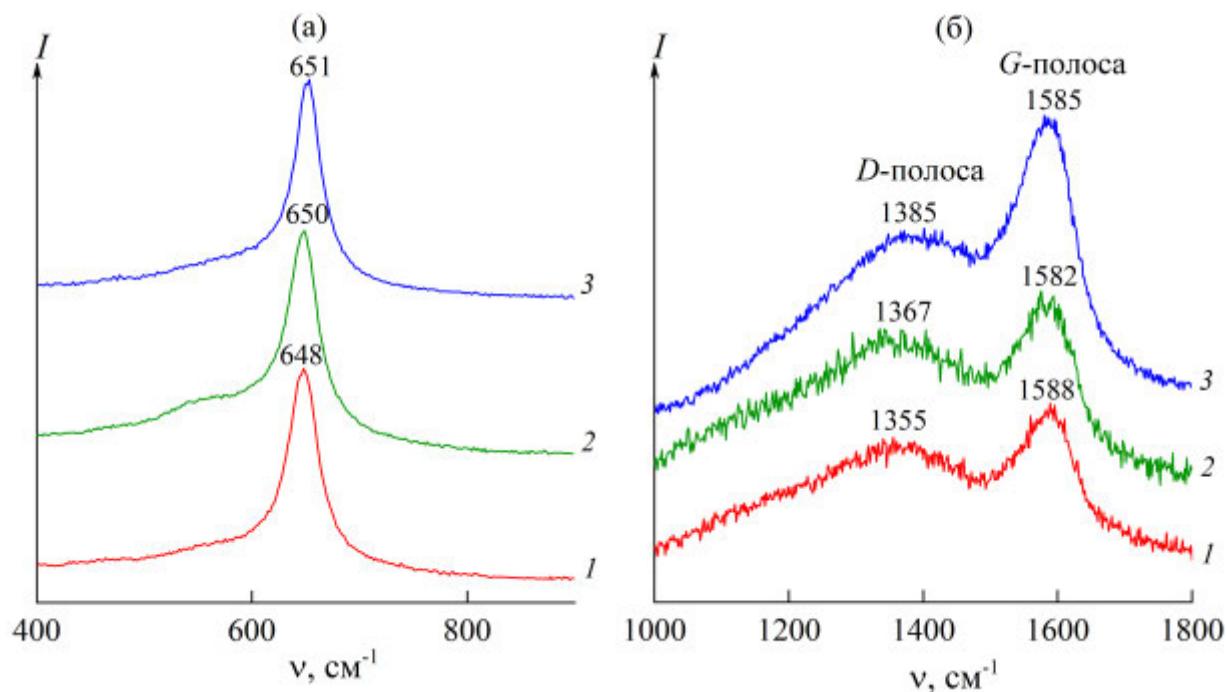


Рис. 3. КР-спектры композитов MnO/C-0.75 (1), MnO/C-1.0 (2) и MnO/C-1.5 (3) в диапазонах частот 400–900  $\text{см}^{-1}$  (а) и 1000–1800  $\text{см}^{-1}$  (б).

лоса при  $649 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями связей Mn—O монооксида марганца [20, 30]. Характеристические пики, описывающие колебания углерода композита с  $sp^3$ - (D-полоса) и  $sp^2$ -типом гибридизации (G-полоса), наблюда-

ются при частотах 1360–1384 и  $1587 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Отношение интенсивностей D- и G-линий ( $I_D/I_G$ ) позволило оценить степень разупорядочения и дефектность углеродной составляющей композита MnO/C [32]. Для композитов

$\text{MnO}/\text{C}-0.75$ ,  $\text{MnO}/\text{C}-1$ ,  $\text{MnO}/\text{C}-1.5$  значение показателя ID/IG равно 0.90, 0.89 и 0.75 соответственно. Очевидно, что увеличение содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе сопровождается формированием высокоупорядоченного графитизированного углерода в композите  $\text{MnO}/\text{C}$ , что обеспечивает повышение проводимости активного материала [33].

С помощью ТГ-ДСК-МС-анализа была исследована термическая стабильность композитов  $\text{MnO}/\text{C}-X$  на воздухе (рис. 4). Термическому разложению композитов предшествует убыль массы 0.5–1.1 мас. %, обусловленная дегидратацией образца. Выделение адсорбционной воды подтверждается наличием широкого пика на МС-кривой (зависимость ионного тока от температуры), соответствующего молекулярному иону  $\text{H}_2\text{O}^+$  с  $m/z = 18$  а.е.м. Процесс дегидратации сопровождается слабым эндоэффектом с температурой экстремума  $57 \pm 2^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании композитов  $\text{MnO}/\text{C}-X$  наблюдается прибыль массы и сильный экзотермический эффект. Указанный экзоэффект описывает окисление углеродной составляющей композита до  $\text{CO}_2$ , регистрируемого в виде молекулярного иона  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$  а.е.м.) на кривой МС. Одновременно происходит окисление оксида MnO до  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. S2). Дальнейший ход

термолиза композитов в интервале температур  $300$ – $490^\circ\text{C}$  определяется содержанием аскорбиновой кислоты в реакционной массе (X). На ТГ-кривой композитов  $\text{MnO}/\text{C}-X$ , где  $X > 0.75$ , в указанном температурном диапазоне наблюдается двухступенчатая убыль массы. До температуры  $\sim 375^\circ\text{C}$  на МС-кривых фиксируется еще один пик выделения углерода в виде  $\text{CO}_2$ . В интервале температур  $375$ – $490^\circ\text{C}$  происходит удаление остаточных продуктов разложения аскорбиновой кислоты, состав которых нами не был определен. Для композитов состава  $\text{MnO}/\text{C}-0.75$  вследствие незначительного содержания аскорбиновой кислоты выделение  $\text{CO}_2$  происходит в одну стадию и заканчивается при температуре  $260^\circ\text{C}$ . Дальнейшее нагревание композитов (независимо от X) сопровождается прибылью массы, соответствующей окислению промежуточного продукта  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (рис. S2). Процесс сопровождается сильным экзоэффектом при температуре  $>511^\circ\text{C}$ , свидетельствующим о рекристаллизации оксида марганца. Анализ результатов термогравиметрии не позволил оценить содержание углерода в композитах на основеmonoоксида марганца. Поэтому для определения концентрации углеродной составляющей композита использовали данные химического анализа (табл. 1).

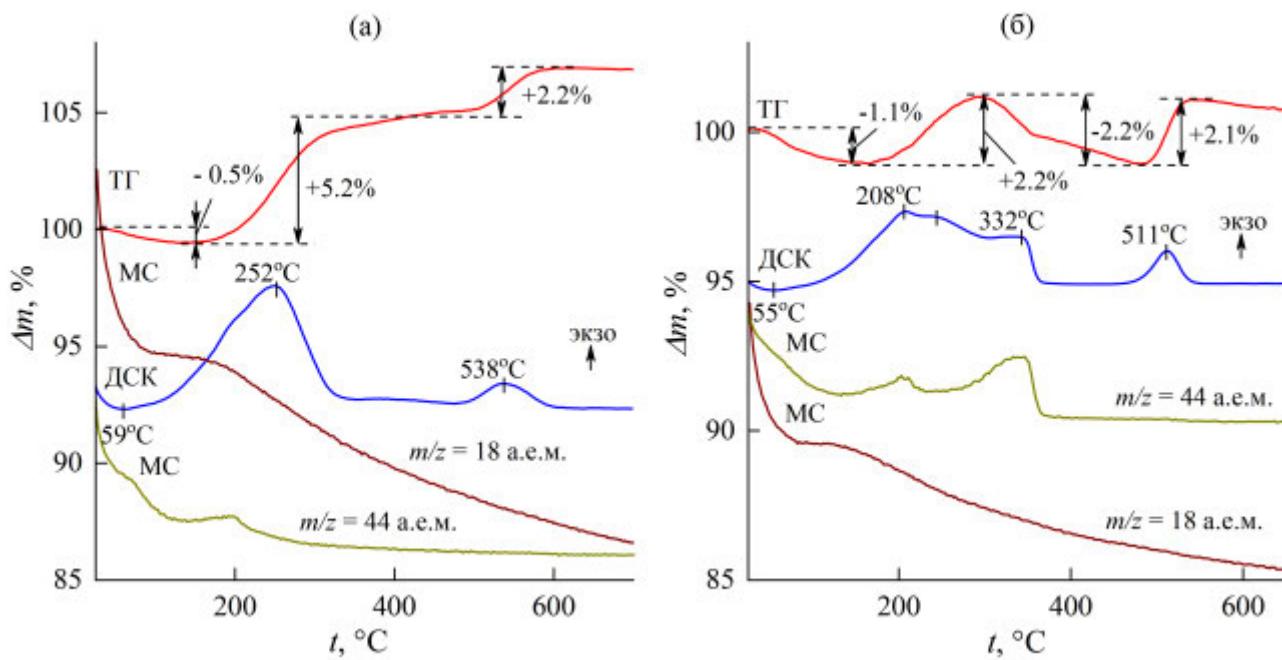


Рис. 4. Кривые ТГ-ДСК-МС композитов  $\text{MnO}/\text{C}-0.75$  (а) и  $\text{MnO}/\text{C}-1.5$  (б).

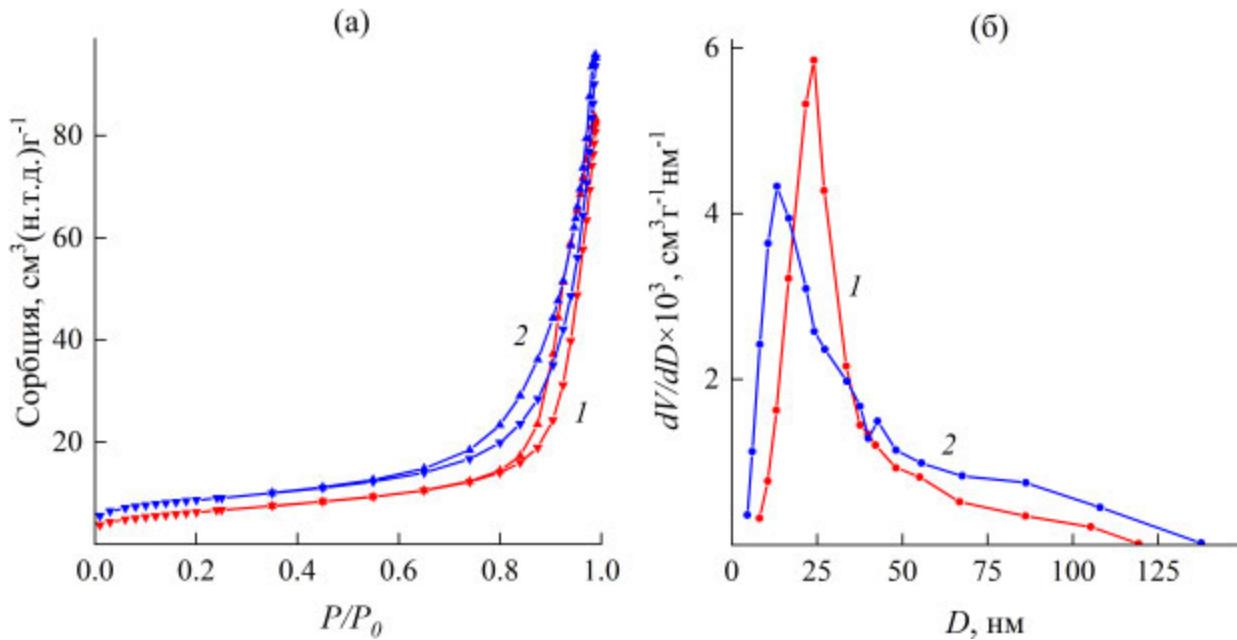


Рис. 5. Изотермы сорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) композитов MnO/C-0.75 (1) и MnO/C-1.5 (2).

Результаты исследования текстурных характеристик композитов MnO/C-X в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе представлены на рис. 5 и в табл. 1. Согласно классификации ИЮПАК [34], полученные изотермы сорбции синтезированных композитов относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов с петлей гистерезиса Н3. Гистерезис петли типа Н3, как правило, наблюдается в образцах, состоящих из плоскокапараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Удельная поверхность композитов MnO/C-X слабо зависит от содержания аскорбиновой кислоты в реакционной массе, однако значительно выше по сравнению с MnO [29]. Для всех композитов наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор.

Электрохимические свойства композита MnO/C-1 были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в диапазоне потенциалов 0.01–2 В. На рис. 6 представлена циклическая вольтамперограмма 1-го и 2-го циклов при скорости сканирования 0.1 мВ/с. На катодной кривой первого цикла при ~0.46 В наблюдается пик, который на начальном этапе циклирования соответствует формированию межфазного слоя на границе электрод/электролит, а также

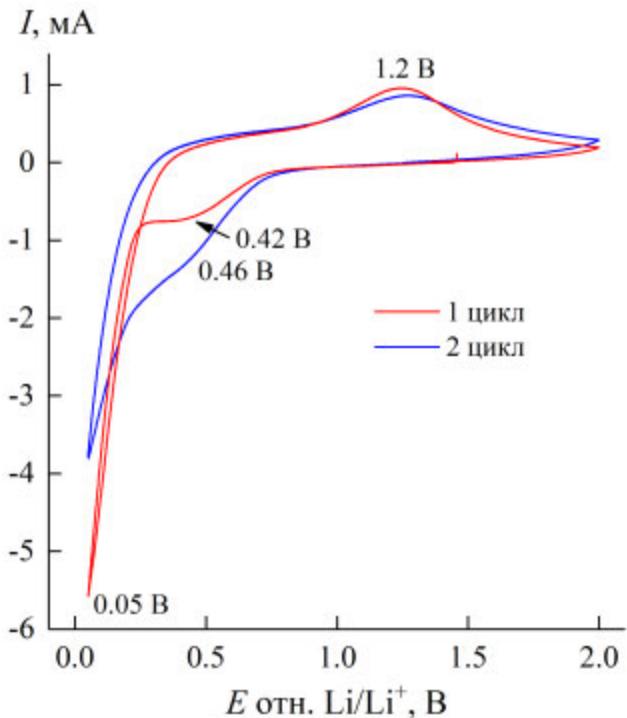
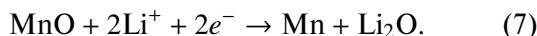


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма композита MnO/C-1.

началу процесса восстановления Mn<sup>2+</sup> до Mn<sup>0</sup>. При последующем циклировании указанный пик незначительно сдвигается до 0.42 В за счет улучшенной кинетики процесса после пер-

вого процесса литирования, обусловленного образованием  $\text{Li}_2\text{O}$  и металлическим Mn [35]. Основной пик на катодной кривой при 0.05 В описывает процесс восстановления  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^0$  по реакции:



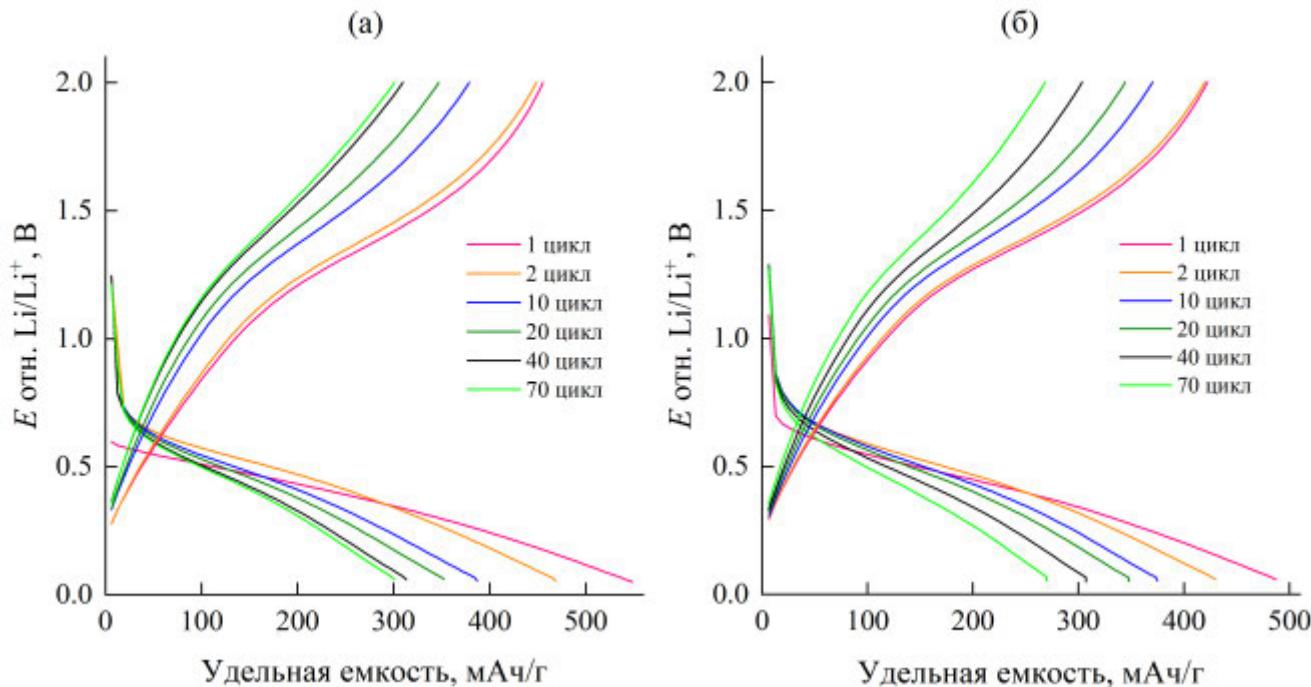
Анодный пик в области 1.2 В обусловлен обратимым окислением Mn до MnO по реакции:



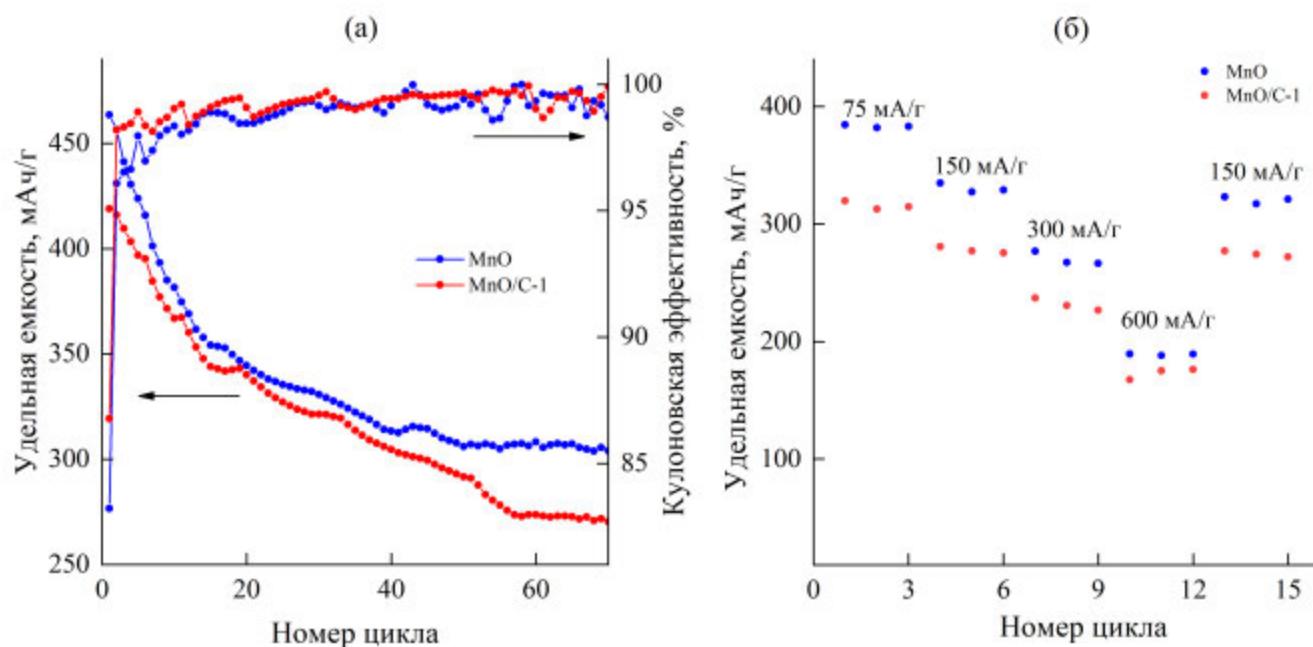
Реакции (7) и (8) соответствуют конверсионному механизму работы анодного материала на основе монооксида марганца [35, 36].

На рис. 7 представлены заряд/разрядные кривые композита MnO/C-1 в сравнении с монооксидом марганца. Рентгенограмма и текстурные характеристики MnO представлены на рис. S3 и в табл. 1. Установлено, что наличие углерода в составе образца не оказывает значительного влияния на форму получаемых кривых. Профили потенциалов для исследуемых анодных материалов, как и кривые циклической вольтамперометрии, не имеют четко выраженных плато, описывающих окислительно-восстановительные реакции, протекающие в процессе циклирования.

Согласно зависимости разрядной емкости от номера цикла, на начальном этапе циклирования наблюдается значительное падение ее значения (рис. 8а). После 20-го цикла литирования скорость потери емкости за цикл составляет 0.74 и 1.4 мАч/г для MnO и MnO/C-1 соответственно. Разрядная емкость исследуемых образцов достигает постоянного значения после 60-го цикла и составляет 304 и 271 мАч/г для MnO и MnO/C-1 соответственно. На начальной стадии циклирования монооксид марганца демонстрирует более низкую кулоновскую эффективность (83%) по сравнению с углеродсодержащим композитом (87%). После 60-го цикла кулоновская эффективность для обоих образцов становится равной ~99%. На рис. 8б приведены результаты испытаний материалов в процессе циклирования при различных плотностях тока. Независимо от плотности тока анодный материал на основе MnO демонстрирует более высокую разрядную емкость по сравнению с MnO/C-1. Однако увеличение плотности тока приводит к значительному уменьшению этой разницы, и при 600 мА/г разрядные емкости обоих образцов становятся сопоставимыми. Вероятно, указанный положительный эффект композитного материала связан с увеличением его электропроводности и обусловлен наличием углерода в образце.



**Рис. 7.** Заряд/разрядные кривые анодных материалов на основе MnO (а) и композита MnO/C-1 (б) в составе полуэлемента при токе С/2.



**Рис. 8.** Зависимости разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла при токе С/2 (а), циклизируемость при плотности тока от 75 до 600 мА/г (б) для MnO и MnO/C-1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены условия получения монооксида марганца MnO и углеродсодержащего композита на его основе MnO/C. Установлено, что молярное соотношение компонентов реакционной массы определяет фазовый состав конечного продукта реакции. Согласно предложенному механизму, формирование MnO/C протекает в результате термолиза в токе азота прекурсора, полученного гидротермально-микроволновой обработкой реакционной смеси состава  $\text{KMnO}_4 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1 : (0.75-1.5)$ . По данным химического анализа, содержание углерода в композитном материале изменяется в интервале 1.86–3.02 мас. %. Наиболее развитой удельной поверхностью ( $29.7 \text{ m}^2/\text{г}$ ) отличается MnO/C-1.5, синтезированный при максимально допустимом содержании аскорбиновой кислоты. Исследование электрохимического поведения MnO/C в качестве анодного материала в сравнении с MnO показало значительное снижение разрядной емкости при циклировании на начальном этапе, значение которой стабилизируется после 60-го цикла. Положительный эффект от введения углерода в состав композита наблюдается только при высоких плотностях тока. Вероятно, образующийся углеродсодержащий слой затрудняет диффузию ионов лития, ограничивая проникновение  $\text{Li}^+$  к MnO.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН “Теоретические и экспериментальные основы разработки новых функциональных материалов и перспективных технологий” (№ 124020600024-5).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120116>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Liu Y., Liu Y. et al. // J. Water Process Eng. 2022. V. 48. P. 102864. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102864>
2. Журавлев В.Д., Халиуллин Ш.М., Ермакова Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1317.
3. Иванова О.С., Теплонорова М.А., Ярынцев А.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 678.
4. Li J., Wu C., Hou P. et al. // Biosens. Bioelectron. 2018. V. 102. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.10.047>

5. *Zhang Z., Ji Y., Lin C., Tao L.* // Mater. Sci. Eng., C: Mater. Biol. Appl. 2021. V. 131. P. 112504.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112504>
6. *Chowdhury A.-N., Azam M.S., Aktaruzzaman M., Rahim A.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. № 2–3. P. 1229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.129>
7. *Bigiani L., Zappa D., Maccato C. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 512. P. 145667.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145667>
8. *Liu R., Haruna S.A., Ali S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 270. P. 120855.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.120855>
9. *Chen J., Yang K., Wang J. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 849. P. 156637.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156637>
10. *Wang J.-G., Zhang C., Jin D. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 26. P. 13699.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA02440D>
11. *He C., Li J., Zhao X. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 614. P. 156217.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156217>
12. *Cui X., Wang Y., Chen Z. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 180. P. 858.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.012>
13. *Xiang F., Hou W., Gu X. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 163202.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163202>
14. *Sheng L., Liang S., Wei T. et al.* // Energy Storage Mater. 2018. V. 12. P. 94.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.11.014>
15. *Zhan D., Yuan X., Xiang C. et al.* // Sustain. Mater. Technol. 2021. V. 29. P. e00322.  
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00322>
16. *Xiao Z., Ning G., Ma X. et al.* // Carbon. 2019. V. 142. P. 461.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.039>
17. *Huang H.-W., Fan S.-S., Dong W. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 473. P. 893.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.230>
18. *Wang S., Xing Y., Xiao C. et al.* // J. Power Sources. 2016. V. 307. P. 11.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.125>
19. *Liu R., Chen X., Song H., Li C.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 545. P. 148913.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148913>
20. *Liu Z., Wang X., Lai F. et al.* // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 8. P. 100146.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100146>
21. *Radhakanth S., Singhal R.* // Chem. Eng. Sci. 2022. V. 265. № 6. P. 118224.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118224>
22. *Yan L., Zong L., Zhang Z. et al.* // Carbon. 2022. V. 190. P. 402.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.035>
23. *Li C., Wang S., Zhang G. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 161. P. 32.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.097>
24. *Xiao L., Jia L., Zhao S. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 858. P. 113823.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113823>
25. *Zhu C., Han C., Saito G., Akiyama T.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 931.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.054>
26. *Li S., Yu D., Liu L. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 430. P. 132673.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132673>
27. *Zhou H., Zhan Y., Guo F. et al.* // Electrochim. Acta. 2021. V. 390. P. 138817.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138817>
28. *Xiao Z., Yu Z., Ayu M. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2021. V. 245. P. 116968.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116968>
29. *Fu W., Liu T., Hou S. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 861. P. 157961.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157961>
30. *Zhu L., Wang Y., Wang M. et al.* // Carbon. 2021. V. 184. P. 706.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.081>
31. *Luo J.-D., Zhang H., Qi X.-T. et al.* // Carbon. 2020. V. 162. P. 36.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.022>
32. *Gao M., Dong X., Wang K. et al.* // J. Energy Storage. 2021. V. 33. P. 102162.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102162>
33. *Li X., Xiong S., Li J. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 34. P. 11310.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201203553>
34. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.  
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
35. *Zhang S., Xu Y., Cheng X. et al.* // J. Alloys Compd. 2023. V. 941. P. 168847.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168847>
36. *Wang J.-G., Liu H., Liu H. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 328. P. 591.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.039>

## HYDROTHERMAL-MICROWAVE SYNTHESIS OF MnO/C COMPOSITE IN THE PRESENCE OF ASCORBIC ACID

G. S. Zakharova<sup>a</sup>, \*, Z. A. Fattakhova<sup>a</sup>, A. A. Trofimov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Solid State Chemistry UrB of RAS, Yekaterinburg, 620990 Russia

<sup>b</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

\*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

For the first time composites based on manganese monoxide of cubic crystal system MnO/C were synthesized by hydrothermal-microwave treatment of aqueous solution of potassium permanganate with ascorbic acid and subsequent annealing of the precursor in an inert atmosphere at temperature of 500°C. It was found that the key parameter determining the features of composite formation is the molar ratio of the reaction mass components equal to Mn : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> = 1 : (0.75–1.5). A mechanism of MnO/C composite formation is proposed. The maximum carbon content in the composite material is ≈ 3 wt. %. The main physicochemical characteristics of the synthesized composites were determined using the methods of X-ray phase and thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption. The study of the behavior of MnO/C as an anode material for a lithium-ion battery showed the efficiency of its use only at high current densities.

**Keywords:** carbon, composite, ascorbic acid, hydrothermal synthesis, anode material