

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА δ -MnO₂ БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ: СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© Е. А. Архипова, А. С. Иванов, С. К. Николенко, К. И. Маслаков,
С. В. Савилов, С. М. Алдошин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 января 2023 г.

После доработки 3 марта 2023 г.

Принята к публикации 15 марта 2023 г.

Изучено влияние восстановительной обработки на фазовый состав, морфологию и электрохимические параметры δ -MnO₂, полученного гидротермальным методом из KMnO₄ при температуре 160°C в присутствии HNO₃. Обработка δ -MnO₂ 3 M водным раствором NaBH₄ приводит к частичному восстановлению Mn(IV) до Mn(III) и Mn(II). Электрохимические характеристики полученных электродных материалов изучены методом циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда–разряда и спектроскопии импеданса. Восстановительная обработка увеличивает удельную емкость δ -MnO₂ в 1 M Na₂SO₄ вплоть до 204 Ф·г⁻¹ при плотности тока 0.1 А·г⁻¹, а также снижает диффузионные ограничения при циклировании за счет увеличения удельной площади поверхности. Потеря удельной емкости после 2000 циклов заряда–разряда не превышает 2.6%, что подтверждает высокую электрохимическую стабильность полученных электродных материалов.

Ключевые слова: δ -MnO₂; гидротермальный синтез; восстановительная модификация NaBH₄; удельная емкость; псевдоемкость

DOI: 10.31857/S0044461823010012; EDN: HUASTW

Развитие беспилотного транспорта, электроавтомобилей, электробусов, а также возрастающие требования к экологичности энергетической инфраструктуры требуют разработки новых и оптимизации существующих устройств хранения и преобразования энергии. Электрохимические суперконденсаторы быстро заряжаются, обладают практически неограниченной циклируемостью, широким интервалом рабочих температур, безопасностью, а также способностью практически мгновенно выдавать требуемую мощность, что особенно важно при работе с импульсной нагрузкой. Механизм накопления заряда в суперконденсаторах основан на электростатической адсорбции ионов электролита на поверхности раздела

фаз электрод/электролит, а также на протекании обратимых окислительно-восстановительных электрохимических реакций, обеспечивающих формирование псевдоемкости [1]. Эксплуатационные характеристики суперконденсаторов напрямую определяются типом электродного материала и электролита.

Оксиды переходных металлов рассматривают как наиболее перспективные электродные материалы, обладающие псевдоемкостью, которая значительно превышает емкость материалов, механизм накопления заряда которых основан лишь на образовании двойного электрического слоя. Кроме того, такие материалы в основном широко доступны и их синтез не требует использования сложного оборудо-

вания. Благодаря высокой теоретической емкости ($\sim 1370 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$), широкому рабочему потенциалу в нейтральных растворах электролитов [2] MnO₂ находит применение в составе электродов суперконденсаторов. Электрохимические характеристики электродов на основе MnO₂ зависят от фазового состава, массы нанесенного вещества на токоъемник, проводимости, морфологических особенностей материала [3]. В частности, в работе [4] показано, что удельная емкость MnO₂ зависит от кристаллической структуры и уменьшается в ряду α -MnO₂ > δ -MnO₂ > β -MnO₂. Также Y. Yang и соавторы [5] установили, что удельная емкость композита на основе MnO₂, нанесенного на углеродное волокно, увеличивается при уменьшении массы активного вещества. В работе [6] показано, что удельная емкость MnO₂ трубчатой морфологии уменьшается при увеличении диаметра трубок за счет снижения удельной площади поверхности и соответственно количества активных состояний, принимающих участие в накоплении заряда. Тем не менее низкая электропроводность MnO₂ (10^{-5} – $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и высокая насыпная плотность [7] зачастую ухудшают емкостные характеристики электродов на его основе. Использование токопроводящих добавок, а также введение кислородных вакансий позволяет преодолеть существующие ограничения [2, 7–9]. Декорирование MnO₂ углеродными нанотрубками [7], создание кислород-дефицитных состояний в структуре MnO₂ [8] способствует увеличению удельной емкости материала. Также термическая обработка MnO₂ в атмосфере азота значительно улучшает электропроводность и удельную емкость материала [10].

Цель работы — изучение влияния длительности восстановительной обработки на фазовый состав, морфологические и электрохимические свойства δ -MnO₂, полученного гидротермальным методом.

Экспериментальная часть

Синтез δ -MnO₂ проводили гидротермальным методом в автоклаве в присутствии HNO₃. К 75 мл 0.2 М HNO₃ (ос. ч., ООО «Компонент-Реактив») добавляли двукратный избыток 25 ммоль перманганата калия (х. ч., ООО «Русхим», артикул 4129), раствор перемешивали до полного растворения KMnO₄, переносили в тефлоновый вкладыш автоклава, автоклав нагревали в муфельной печи и выдерживали при температуре 160°C в течение 2 ч, затем вынимали и охлаждали до комнатной температуры, содержимое тефлонового вкладыша переносили на фильтр и промывали последовательно дистиллированной водой, полученной с использованием дистиллятора ДЭ-4-02-«ЭМО» тип 2

(ООО «Завод «ЭМО»)), до проводимости фильтрата, равной проводимости чистого дистиллята, а затем этиловым спиртом (95%, ООО «МРАБ»), далее полученный порошок сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу при температуре 75°C в течение 24 ч. Восстановление δ -MnO₂ проводили путем его обработки 3 М водным раствором NaBH₄ (марка А, АО «Вектон») в течение 2, 6 и 12 ч при комнатной температуре при постоянном перемешивании с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы. δ -MnO₂ и NaBH₄ были взяты в массовом соотношении 1:10. Для восстановленных образцов использовали обозначение δ -MnO₂- t , где t — длительность восстановительной обработки δ -MnO₂. В отличие от методов, предполагающих обработку в атмосфере водорода или азота, предложенный в настоящей работе подход не требует использования высоких температур и достаточно прост в исполнении.

Морфологию материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JSM-6390LA (JEOL). Микрофотографии получали при ускоряющем напряжении 20–25 кВ и фокусном расстоянии 8–12 мм. Фазовый состав анализировали с использованием рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне углов 2θ 10°–70° на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (STOE GmbH) с рентгеновской трубкой Cu_{K α 1}. Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной физисорбции азота на анализаторе Autosorb-1C/MS/TPR (Quantachrome). Образцы предварительно дегазировали в вакууме в течение 3 ч при температуре 300°C. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.02$ – 0.13 . Поверхностный состав материалов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd) с использованием монохроматического рентгеновского излучения Al_{K α} (1486.7 эВ, 150 Вт). Энергии пропускания анализатора составляли 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы в виде порошков наносили на двухстороннюю непроводящую адгезионную ленту Scotch® 136-NA (3M Company). При регистрации спектров использовали нейтронизатор, а энергетическую калибровку спектров для устранения зарядки проводили по компоненте O1s спектра, отвечающей решеточному кислороду в MnO₂. Энергия связи этой компоненты была принята равной 529.9 эВ.

Электрохимическую характеристику материалов проводили методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда–разряда с использованием 1 М водного раствора Na_2SO_4 (ч., ООО «Русхим», артикул 4538) в качестве электролита на потенциостате-гальваностате Biologic VSP (Bio-Logic Science Instruments SAS). Материалы изучали в электрохимической ячейке трехэлектродной конфигурации (Pt и Ag/AgCl — противозлектрод и электрод сравнения соответственно). Подготовку рабочего электрода проводили путем нанесения электродной пасты, полученной при перемешивании исследуемого материала, связующего поливинилиденфторида (PVDF) (MTI Corporation), токопроводящей сажи (Super C) (MTI Corporation), взятых в массовом соотношении 8:1:1, в N-метилпирролидоне (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), на никелевую пену (MTI Corporation), выступающую в качестве токосъемника, с последующей сушкой в вакуумном шкафу при 75°C в течение 24 ч и прокаткой в термовальцах. Удельная масса вещества, нанесенного на токосъемник, составила 3–4 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Зарядно-разрядные кривые были получены при плотностях тока 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 и 10 $\text{А}\cdot\text{г}^{-1}$. Удельную емкость $C_{\text{ГЗР}}$ определяли по наклону кривой разряда:

$$C_{\text{ГЗР}} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V},$$

где Δt — время разряда (с); ΔV — разность потенциалов (В); I — ток (А); m — масса активного вещества, нанесенного на токосъемник (г).

Импедансные кривые (кривые Найквиста) регистрировали в интервале частот 400 кГц–0.1 Гц с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ.

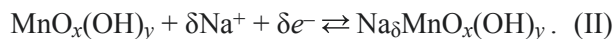
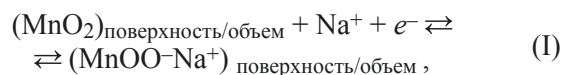
Обсуждение результатов

Наблюдаемые положения рефлексов (рис. 1, а) в исходном образце подтверждают образование $\delta\text{-MnO}_2$ со структурой К-бирнессита.* Наличие в структуре щелочного катиона K^+ способствует стабилизации нанолитов и формированию слоистой структуры [11]. Действительно, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученный гидротермальным методом $\delta\text{-MnO}_2$ состоит из пористых объемных частиц, образованных произвольно ориентированными наностенками (рис. 1, б). В процессе обработки $\delta\text{-MnO}_2$ 3 М NaBH_4 поверхность наностенок покрывается сферическими частицами — восстановленными формами оксида марганца, содержа-

щими Mn в низших степенях окисления (рис. 1, в–д). Анализ дифрактограмм восстановленных образцов (рис. 1, а) свидетельствует о том, что эти частицы соответствуют Mn_3O_4 **

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры материалов (рис. 2, а) содержат линии Mn, O, K и C. Форма $\text{Mn}2p$ спектра $\delta\text{-MnO}_2$ (рис. 2, б) близка к форме спектра MnO_2 [12]. С увеличением времени обработки форма $\text{Mn}2p$ спектра приближается к форме, характерной для Mn_2O_3 [13]. Аналогичным образом изменяются параметры $\text{Mn}2p$ и $\text{Mn}3s$ спектров (см. таблицу), что подтверждает частичное восстановление Mn^{4+} до Mn^{3+} при обработке $\delta\text{-MnO}_2$ раствором NaBH_4 . При большой длительности обработки в образцах, возможно, также образуется двухвалентный марганец, о чем свидетельствует плечо в $\text{Mn}2p$ спектре при энергии связи около 640 эВ [14]. По мультиплетному расщеплению $\text{Mn}3s$ спектра (ΔE_{3s}) с использованием эмпирического выражения $\vartheta_{\text{Mn}} = 9.67 - 1.27\Delta E_{3s}$ [15] рассчитано значение средней валентности марганца в исследуемых материалах (ϑ_{Mn}). Уменьшение ϑ_{Mn} с 3.57 ($\delta\text{-MnO}_2$) до 2.67 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-12}$) (см. таблицу) также подтверждает образование восстановленных оксидных форм марганца в процессе обработки $\delta\text{-MnO}_2$ раствором 3 М NaBH_4 .

Отклонение формы вольт-амперных кривых (рис. 3, а) от прямоугольной и наличие обратимых редокс-пиков свидетельствует о протекании фарадеевских реакций, обусловленных обратимыми процессами адсорбции–десорбции, интеркаляции–деинтеркаляции ионов электролита на поверхности и в объеме электродного материала, которые протекают с участием Mn(IV) и его восстановленных форм [17, 18]:



Профили кривых гальваностатического заряда–разряда (рис. 3, б), отличные от формы равнобедренного треугольника, также подтверждают протекание фарадеевских реакций. Установлено, что восстановление в 3 М водном растворе NaBH_4 приводит к увеличению емкостных характеристик $\delta\text{-MnO}_2$. Так, при увеличении времени обработки удельная емкость $\delta\text{-MnO}_2$, рассчитанная при плотности тока $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, растет с 142 до 163 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-2}$), 187 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-6}$) и 204 $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\delta\text{-MnO}_2\text{-12}$) (рис. 3, в). При этом обработка

* JCPDS PDF-2 Data Base, Card # 80-1098.

** JCPDS PDF-2 Data Base, Card # 24-734.

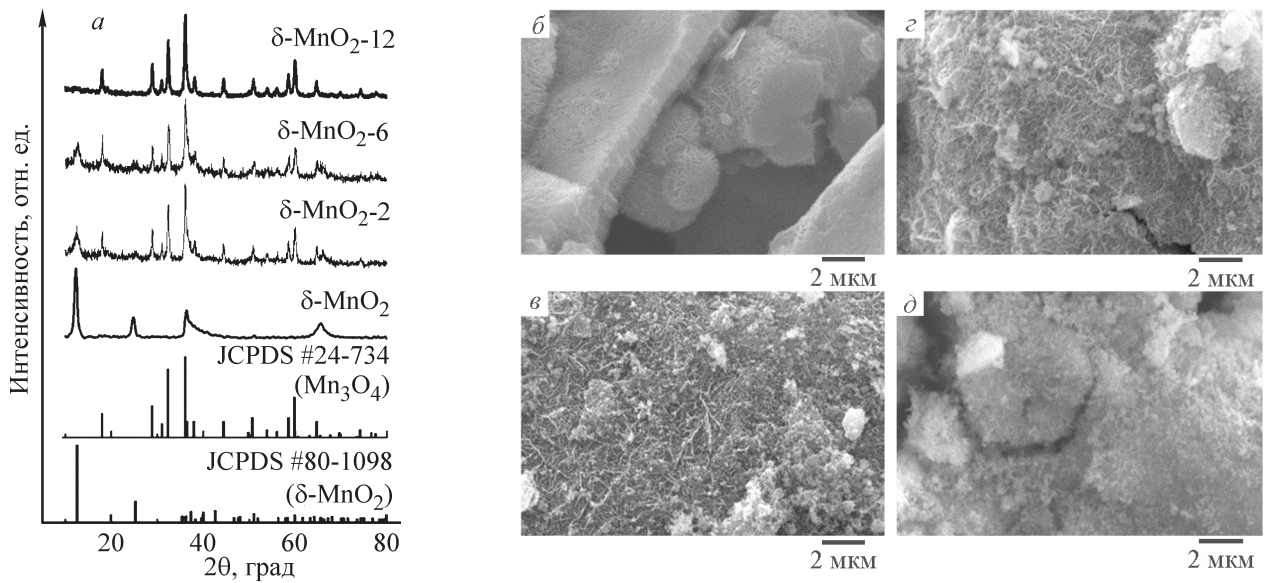


Рис. 1. Дифрактограммы образцов δ -MnO₂ (а); микрофотографии образцов δ -MnO₂ (б), δ -MnO₂-2 (в), δ -MnO₂-6 (г) и δ -MnO₂-12 (д), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

приводит к значительному снижению диффузионных ограничений, которые наблюдаются при высоких плотностях тока, за счет развития пористости. Действительно, в процессе обработки поверхность δ -MnO₂ покрывается сферическими частицами восстановленных оксидных форм марганца (рис. 1), наличие которых приводит к увеличению площади, доступной для накопления заряда. При увеличении плотности тока до 10 А·г⁻¹ удельная емкость образцов после модификации 3 М NaBH₄ остается высокой и составляет 83 (δ -MnO₂-2), 89 (δ -MnO₂-6) и 92 Ф·г⁻¹ (δ -MnO₂-12), в то время как удельная емкость δ -MnO₂ не превышает 7 Ф·г⁻¹. Однако следует отметить, что значения удельной емкости, рассчитанные для δ -MnO₂-6 и δ -MnO₂-12, при высоких

плотностях тока практически одинаковы (рис. 3, в). Согласно данным низкотемпературной азотной порометрии, при длительной обработке в течение 12 ч наблюдается заметное снижение удельной площади $S_{\text{ВЕТ}}$ (см. таблицу), связанное с существенной блокировкой пор материала восстановленными формами оксида марганца, которая приводит к уменьшению доли поверхности, участвующей в накоплении заряда. Похожую зависимость наблюдали ранее в работе [19], где удельная емкость композитов на основе α -MnO₂ и углеродной ткани повышалась при обработке материала 3 М NaBH₄ в течение 1–3 ч, достигая 189 Ф·г⁻¹ при 1 А·г⁻¹ в Na₂SO₄, а затем уменьшалась вследствие полного покрытия поверхности композита восстановленными частицами Mn₃O₄, которые

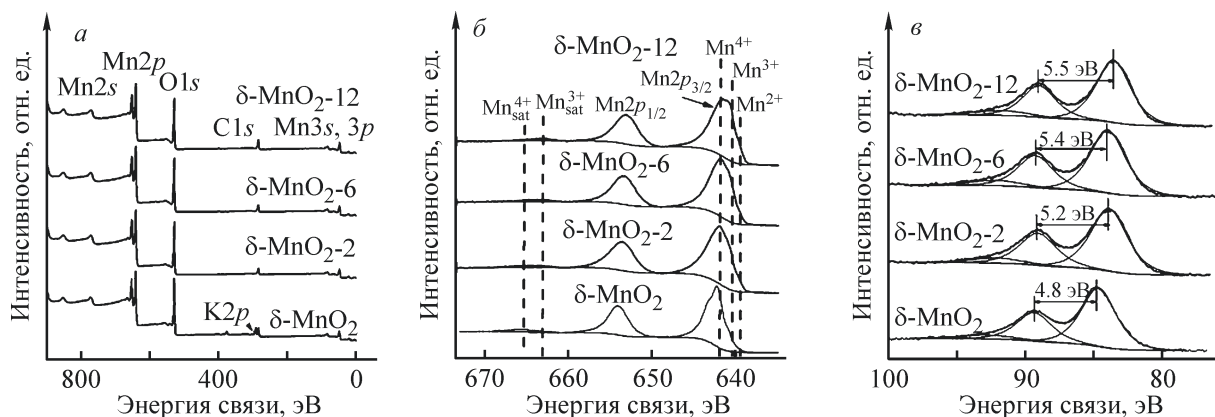


Рис. 2. Обзорные (а), Mn2p (б) и Mn3s (в) рентгеновские фотоэлектронные спектры δ -MnO₂, δ -MnO₂-2, δ -MnO₂-6 и δ -MnO₂-12.

Физико-химические и структурные характеристики оксидов марганца

Образец	Элементный состав, ат%				Энергия связи $Mn2p_{3/2}$, эВ	Относительное положение сателлита $D2p_{sat}$, эВ	Расщепление $Mn3s$ спектра ΔE_{3s} , эВ	Средняя валентность $\bar{\nu}_{Mn}$	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$,* $m^2 \cdot g^{-1}$	Удельная площадь поверхности микропор $S_{микро}$,** $m^2 \cdot g^{-1}$
	Mn	O	K	C						
δ - MnO_2	23.6	45.1	4.8	26.5	642.4	11.4	4.7	3.57	19	10
δ - MnO_2 -2	27.8	50.0	0.3	21.9	642.1	10.9	5.2	3.07	81	4
δ - MnO_2 -6	25.9	49.9	0.2	24.0	641.9	10.6	5.3	2.81	115	0
δ - MnO_2 -12	25.5	46.3	0.1	28.1	641.9	10.1	5.5	2.67	42	0
MnO [14, 16]	—	—	—	—	640.8	~6.0	6.1	—	—	—
Mn_2O_3 [13]	—	—	—	—	641.8	10.1	5.4	—	—	—
MnO_2 [12]	—	—	—	—	642.4	11.8	4.4	—	—	—

* Рассчитано методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

** Рассчитано методом t-plot.

Пр и м е ч а н и е. «—» — данные в литературных источниках не приводятся.

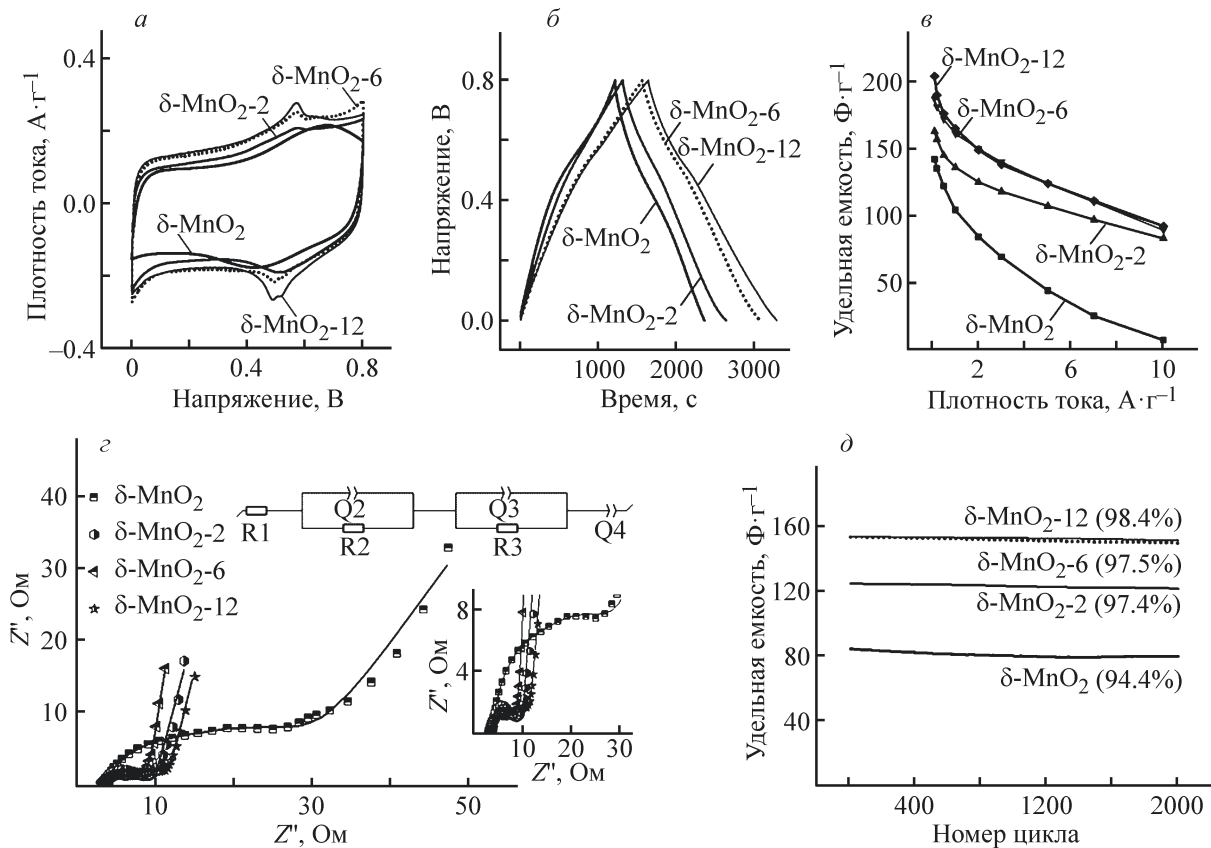


Рис. 3. Профили вольт-амперных кривых при скорости развертки $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (а), гальваностатические зарядно-разрядные кривые, зарегистрированные при плотности тока $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ (б), удельная емкость от плотности тока (в), кривые Найквиста (г) (непрерывными линиями показаны кривые аппроксимации), ресурсные испытания электродных материалов при плотности тока $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 2000 циклов в $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ (д).

препятствовали участию α -MnO₂ в обратимых окислительно-восстановительных процессах, вносящих вклад в формирование псевдоемкости. В настоящей работе, несмотря на заметное снижение площади поверхности, при длительной обработке δ -MnO₂ в течение 12 ч удельная емкость сохраняет высокие значения. Действительно, восстановление δ -MnO₂ раствором NaBH₄ приводит к изменению фазового состава материала, в результате чего полученный образец можно рассматривать как композит, состоящий из восстановленных форм оксида марганца различной валентности, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Наличие большого числа разновалентных состояний способствует образованию активных редокс-центров на поверхности электрода, которые участвуют в обратимых окислительно-восстановительных взаимодействиях. В этом случае высокие значения емкости δ -MnO₂-12 могут быть обусловлены большим (в отличие от δ -MnO₂-2 и δ -MnO₂-6) вкладом в общее значение емкости от разновалентных оксидных форм марганца, наличие которых нивелирует негативное влияние от уменьшения удельной площади поверхности материала. Таким образом, увеличение вклада фарадеевских процессов в псевдоемкость за счет изменения фазового состава материала компенсирует снижение двойнослойной емкости из-за уменьшения удельной площади поверхности.

Влияние восстановительной обработки на сопротивление изучено методом электрохимического импеданса. Годограф импеданса (рис. 3, з), зарегистрированный для изучаемых образцов, в области высоких частот имеет вид полуокружности, пересечение которой с действительной осью Z' дает внутреннее сопротивление системы (R1), включающее сопротивление электродного материала, сопротивление электролита и контактное сопротивление на границе раздела электродный материал/токосъемник, в то время как диаметр полуокружности (R2 + R3) соответствует сопротивлению переноса заряда [20]. Установлено, что восстановительная обработка повышает электропроводность и облегчает миграцию носителей заряда в пористой структуре электрода. Действительно, диаметр полуокружности годографа (рис. 3, з) уменьшается с 25.0 (δ -MnO₂) до 6.6 (δ -MnO₂-2), 6.1 (δ -MnO₂-6) и 7.9 Ом (δ -MnO₂-12), а близкие к вертикальной линии в области низких частот свидетельствуют о низком диффузионном ограничении между электролитом и модифицированным электродом. Незначительное увеличение сопротивления стадии переноса заряда, наблюдаемое для обработанного в

течение 12 ч образца, может быть обусловлено изменением химического состава поверхности в результате восстановления, а также снижением удельной площади поверхности вследствие частичной блокировки пор материала восстановленными оксидными формами марганца, которая ухудшает пути миграции ионов электролита. При проведении ресурсных испытаний показано, что восстановительная обработка приводит к улучшению стабильности электродов. В результате длительного тестирования при 2 А·г⁻¹ установлено, что потеря удельной емкости модифицированных образцов не превышает 2.6% от исходной величины после 2000 циклов заряда–разряда (рис. 3, д).

Выводы

Показана возможность частичного восстановления Mn(IV) до Mn(III) и Mn(II) при взаимодействии полученного гидротермальным методом δ -MnO₂ с 3 М водным раствором NaBH₄. Удельная площадь поверхности δ -MnO₂ растет при увеличении времени обработки до 6 ч, а затем уменьшается вследствие блокировки пор восстановленными формами оксида марганца. Частичное восстановление δ -MnO₂ приводит к росту удельной емкости электродного материала, а также снижает диффузионные ограничения, возникающие в процессе заряда–разряда. Потеря емкости после 2000 циклов не превышает 2.6% от исходной величины, подтверждая высокие эксплуатационные характеристики материалов, модифицированных 3 М NaBH₄.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы благодарят научного сотрудника Д. Н. Столбова за исследование материалов методом сканирующей электронной микроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. А. Архипова — проведение электрохимических исследований, анализ и обработка экспериментальных данных; А. С. Иванов — проведение электрохи-

мических исследований; С. К. Николенко — гидротермальный синтез, проведение восстановительной модификации материалов; К. И. Маслаков — исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и интерпретация экспериментальных данных; С. В. Савилов — анализ материалов методом рентгенофазового анализа и обработка экспериментальных данных; С. М. Алдошин — концепция работы, формулирование целей и задач исследования, подбор условий эксперимента.

Информация об авторах

Архипова Екатерина Анатольевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1710-2041>

Иванов Антон Сергеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1719-0106>

Николенко Станислав Константинович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7655-3643>

Маслаков Константин Игоревич, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Алдошин Сергей Михайлович, д.х.н., акад. РАН, вице-президент РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3555-7442>

Список литературы

- [1] Frackowiak E., Abbas Q., Béguin F. Carbon/carbon supercapacitors // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. N 2. P. 226–240. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5)
- [2] Чернявина В. В., Бережная А. Г., Ленёшкин И. О., Дышловая Я. А. Композитные электроды C/MnO₂ для электрохимических конденсаторов на водном электролите // *Электрохим. энергетика.* 2021. Т. 21. № 3. С. 156–163. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>
- [3] Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y. X., Zhang L. L. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 21380–21423. <https://doi.org/10.1039/c5ta05523g>
- [4] Yin B., Zhang S., Jiang H., Qu F., Wu X. Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 5722–5729. <https://doi.org/10.1039/C4TA06943A>
- [5] Wang J. G., Yang Y., Huang Z. H., Kang F. Coaxial carbon nanofibers/MnO₂ nanocomposites as freestanding electrodes for high-performance electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. N 25. P. 9240–9247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.140>
- [6] Wu M. S. Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. N 15. P. 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2089169>
- [7] Arkhipova E. A., Ivanov A. S., Isaikina O. Ya., Novotortsev R. Yu., Stolbov D. N., Xia H., Savilov S. V. Application of MnO₂/MWCNT composite in supercapacitors // *Mater. Today Proc.* 2022. V. 60. P. 1008–1011. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.408>
- [8] Zhai T., Xie S., Yu M., Fang P., Liang C., Lu X., Tong Y. Oxygen vacancies enhancing capacitive properties of MnO₂ nanorods for wearable asymmetric supercapacitors // *Nano Energy.* 2014. V. 8. P. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.013>
- [9] Kumar J., Jung H. J., Neiber R. R., Soomro R. A., Kwon Y. J., Hassan N. U., Shon M., Lee J. H., Baek K., Cho K. Y. Recent advances in oxygen deficient metal oxides: Opportunities as supercapacitor electrodes // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. N 6. P. 1–27. <https://doi.org/10.1002/er.7675>
- [10] Sun Y., Huang N., Sun X., Wang D., Zhang J., Qiao S., Gao Z. An improvement on capacitive properties of clew-like MnO₂ by thermal treatment under nitrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. N 31. P. 20016–20025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.234>
- [11] Wang X., Li Y. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. N 1. P. 300–306. <https://doi.org/10.1002/chem.200390024>
- [12] Stranick M. A. MnO₂ by XPS // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. N 1. P. 31–38. <https://doi.org/10.1116/1.1247888>
- [13] Stranick M. A. Mn₂O₃ by XPS // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. N 1. P. 47–54. <https://doi.org/10.1116/1.1247889>
- [14] Soares E. A., Paniago R., Carvalho V. E., Lopes E. L., Abreu G. J. P., Pfannes H. D. Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. N 3. ID 035419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035419>
- [15] Beyreuther E., Grafström S., Eng L. M., Thiele C., Dörr K. XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. N 15. ID 155425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155425>
- [16] Langell M. A., Hutchings C. W., Carson G. A., Nassir M. H. High resolution electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100) // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. V. 14. N 3. P. 1656–1661. <https://doi.org/10.1116/1.580314>
- [17] Benhaddad L., Makhloufi L., Messaoudi B., Rahmouni K., Takenouti H. Reactivity of nanostructured MnO₂ in alkaline medium studied with a microcavity electrode: Effect of oxidizing agent //

- J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. N 7. P. 585–593.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60112-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60112-6)
- [18] *Xiong T., Lee W. S. V., Huang X., Xue J. M.* Mn₃O₄/reduced graphene oxide based supercapacitor with ultra-long cycling performance // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 12762–12768.
<https://doi.org/10.1039/c7ta03319b>
- [19] *Jia J., Lian X., Wu M., Zheng F., Gao Y., Niu H.* Self-assembly of α -MnO₂/Mn₃O₄ hierarchical structure on carbon cloth for asymmetric supercapacitors // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 3246–3255.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05475-9>
- [20] *Gong Y., Li D., Fu Q., Pan C.* Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors // Prog. Nat. Sci. 2015. V. 25. N 5. P. 379–385.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.004>
-