

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО MnO_2 В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНАО.М. Гайтко¹, А.Е. Баранчиков^{1,2}, В.К. Иванов¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва 119991, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: olenka-gajtko@yandex.ru

В статье рассмотрен нетрадиционный подход к синтезу различных полиморфных модификаций диоксида марганца, заключающийся в гидротермально-микроволновой обработке реакционной смеси, содержащей перманганат калия и гексаметиленetetрамин. Подчеркнута актуальность работы, обусловленная такими свойствами MnO_2 , как каталитическая и фотокаталитическая активность, его применением в аккумуляторах, суперконденсаторах, в биохимических приложениях. Подробно проанализировано влияние температуры и продолжительности гидротермально-микроволновой обработки, pH среды и типа добавляемой кислоты на фазовый состав и морфологию диоксида марганца. Показано, что фазовый состав диоксида марганца в значительной степени определяется не только температурой, продолжительностью синтеза и pH среды, но и типом добавляемой в реакционную смесь кислоты – азотной или серной. В частности, присутствие серной кислоты, по-видимому, приводит к стабилизации α - MnO_2 . Отмечено, что тип используемой в ходе синтеза кислоты, а также другие условия синтеза не оказывают существенного влияния ни на форму, ни на размер частиц α -, γ - и δ - MnO_2 . Напротив, морфология β - MnO_2 оказалась крайне чувствительной к условиям синтеза: в условиях продолжительной (24 ч) гидротермальной обработки реакционных смесей в диапазоне pH 0.5–1 происходит формирование однофазного пиролюзита, микроструктура которого определяется составом реакционной смеси.

Ключевые слова: гидротермально-микроволновой синтез, MnO_2 , гексаметилентетрамин.

MICROWAVE-HYDROTHERMAL HEXAMETHYLENETETRAMINE-MEDIATED SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE MnO_2 O.M. Gaytko¹, A.E. Baranchikov^{1,2}, V.K. Ivanov¹¹Institute of Solid State Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: olenka-gajtko@yandex.ru

The article considers a non-conventional approach to the synthesis of various polymorphic modifications of manganese dioxide. The approach consists in hydrothermal microwave processing of a reaction mixture containing potassium permanganate and hexamethylenetetramine. We emphasize the relevance of the work due to such MnO_2 properties as catalytic and photocatalytic activity, its application in accumulators, supercondensers and biochemistry. We report on the first detailed study on the role of temperature, synthesis duration and pH value on the phase composition and morphology of nanocrystalline MnO_2 . We show that the phase composition of manganese dioxide is largely determined not only by temperature, synthesis duration and pH value, but also by the acid added to the reaction mixture (nitric or sulphuric). In particular, the presence of sulfuric acid apparently results in α - MnO_2 stabilization. It is noted that the type of the acid used in the course of the synthesis,

as well as other synthesis conditions exercise no significant influence neither on the shape nor on the size of α -, γ - and δ - MnO_2 particles. In contrast, the morphology of β - MnO_2 turned out to be extremely sensitive to the synthesis conditions. Long (24 h) hydrothermal processing of reaction mixtures at pH 0.5–1 results in the formation of single-phase pyrolusite. The microstructure of the latter is determined by the reaction mixture composition.

Keywords: microwave-hydrothermal synthesis, MnO_2 , hexamethylenetetramine.

Введение

Диоксид марганца способен образовывать ряд полиморфных модификаций: криптомелан (α - MnO_2), пиролюзит (β - MnO_2), нсутит (γ - MnO_2), бирнессит (δ - MnO_2), рамселлит (R - MnO_2) и др. [1–3]. Структурными единицами всех модификаций диоксида марганца являются октаэдры [MnO_6], различное сочленение которых обеспечивает существование структур со сквозными каналами (тодокрит, рамселлит, криптомелан), слоистых структур (бернессит и бузерит) или структур срастания пиролюзита и рамселлита (нсутит) [4]. Разнообразие полиморфных модификаций диоксида марганца определяет широкий спектр его функциональных свойств. Наличие каналов в структуре диоксида марганца обуславливает возможность интеркаляции в нее различных катионов, ионный радиус которых определяется размерами каналов. Так, в структуры β - MnO_2 и R - MnO_2 (размеры каналов 1×1 и 1×2 , соответственно) легко встраиваются ионы лития. Интеркаляция катионов большего радиуса (например, K^+ и Ba^{2+}) требует наличия каналов большего размера – 2×2 и более, либо наличия в структуре слабосвязанных слоев (каналы $1 \times \infty$), характерных для α - MnO_2 и δ - MnO_2 , соответственно. Высокая подвижность интеркалированных ионов обеспечивает возможность использования диоксида марганца для создания аккумуляторов (в частности, литиевых, натриевых, магниевых и цинковых) [5–10], суперконденсаторов [11–14], электрокатализаторов [15–17] и др. Диоксид марганца также находит применение в составе катализаторов окисления NO [18], толуола [19], ацетальдегида при комнатной температуре [20], озонирования 4-нитрофенола [21], дожига диметилового эфира [22], разложения трет-бутилгидропероксида [23] и др. В модельных реакциях разложения таких красителей, как конго красный [24–26], метиловый оранжевый [25, 26], метиленовый голубой [27, 28], родамин В [26], и в более сложных реакциях одностадийного гидролиза нитрилов до амидов [29] и деградации метилпарагидроксиона [30] была продемонстрирована высокая фотокаталитическая активность диоксида марганца. Его несомненными преимуществами являются активация светом видимого диапазона и сохранение фотокаталитической активности при многократном циклировании. В биохимических

приложениях диоксид марганца используется для создания сенсоров на сульфиты, 3,3',5,5'-тетраметилбензидин и *o*-фенилендиамин [31], глюкозу [32], пероксиды в живых клетках [33] и др.

Традиционно для синтеза диоксида марганца используют реакции окисления Mn(II) [5, 23, 34], восстановления Mn(VII) [31, 35, 36], конпропорционирования Mn(VII) и Mn(II) [12, 13, 24]. При этом зачастую получение диоксида марганца с высокой степенью кристалличности требует применения дополнительной термической [5], ультразвуковой [37], гидротермальной [36] или гидротермально-микроволновой обработки [38]. Особенностью традиционных методик синтеза MnO_2 является использование отдельного синтетического подхода для получения каждой полиморфной модификации [8, 11]. Вместе с тем, наиболее технологичными являются синтетические схемы, обеспечивающие получение продукта с заданным фазовым и морфологическим составом за счет варьирования параметров синтеза (температуры, концентрации исходных реагентов, pH среды и т.п.) [7, 25]. Так, ранее нами была предложена методика синтеза диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки в присутствии меламина [39] и показана принципиальная возможность селективного синтеза различных полиморфных модификаций MnO_2 в гидротермально-микроволновых условиях с использованием гексаметилентетрамина (ГМТА) [40].

В данной работе впервые подробно проанализировано влияние температуры и продолжительности гидротермально-микроволновой обработки, pH среды и типа добавляемой кислоты на фазовый состав и морфологию диоксида марганца, получаемого взаимодействием перманганата калия и ГМТА.

Экспериментальная часть

В качестве исходных соединений использовали перманганат калия ("осч"), гексаметилентетрамин (ГМТА) ($\geq 99.0\%$), серную кислоту ("осч" 98%), азотную кислоту ("осч" 65%), дистиллированную воду. Перед проведением синтеза серную и азотную кислоты разбавляли дистиллированной водой до концентрации 5 М.

Синтез диоксида марганца проводили по следующей методике: 0.18 г (1.14 ммоль) $KMnO_4$ растворяли

в 20 мл дистиллированной воды и при постоянном перемешивании добавляли к 18 мл раствора ГМТА. Оптимальное мольное соотношение ГМТА/ $KMnO_4$, определенное экспериментально, составляло 1:13.5 (0.0118 г ГМТА) при использовании азотной кислоты и 1:27 (0.006 г ГМТА) – при использовании серной кислоты. К полученному раствору, pH которого составлял ~ 7.4 , при помощи бюретки при непрерывном перемешивании медленно добавляли 5 М раствор серной или азотной кислоты до достижения заданного значения pH (в диапазоне 0.1–2.0). Кислотность смеси непрерывно контролировали с помощью pH-метра Crison GLP 22, оснащенного универсальным электродом и термокомпенсатором. Через 10 мин после завершения добавления кислоты смесь помещали в тefлоновые автоклавы Berghof DAP-100+ емкостью 100 мл (степень заполнения составляла $\sim 40\%$). Гидротермальную обработку проводили при 140, 170 или 200 °С в течение 20 мин с использованием установки для гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки Berghof Speedwave MWS four (скорость нагрева составляла ~ 30 град/мин). В ряде случаев гидротермальную (ГТ) обработку проводили, помещая тefлоновые автоклавы с реакционными смесями в предварительно разогретый до температуры 170 °С сушильный шкаф на 24 ч. После завершения гидротермальной обработки автоклавы охлаждали в холодной воде, полученные осадки отделяли от маточных растворов декантацией, многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 50 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_{α} -излучение) в диапазоне углов 5° – 70° 2θ с шагом 0.02° 2θ и выдержке не менее 0.3 с/шаг. Дифрактограммы индицировали с использованием базы данных PDF2 (2012).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max, при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ.

Результаты и их обсуждение

В результате гидротермально-микроволновой обработки реакционных смесей, содержащих перманганат калия и ГМТА, происходило образование хорошо седиментирующих осадков. Отметим, что даже незначительное увеличение концентрации ГМТА в реакционных смесях приводило к частичному восстановлению марганца до степени окисления +2: об этом свидетельствовало выпадение светлого, темнеющего на воздухе осадка при добавлении во-

дного раствора аммиака к маточному раствору. При проведении гидротермально-микроволновой обработки реакционных смесей при 140 °С наблюдали неполное превращение $KMnO_4$, о чем свидетельствовала интенсивная окраска маточного раствора над осадком. В остальных случаях наблюдалось полное обесцвечивание маточного раствора. Результаты анализа влияния стартового значения pH реакционных смесей и температуры синтеза на фазовый состав получаемых образцов диоксида марганца представлены в табл. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, при использовании азотной кислоты основным продуктом реакции ($pH < 1.5$) является γ - MnO_2 (PDF2 #17-510) (рис. 1а). В сильноокислой среде ($pH < 1$), наряду с γ - MnO_2 , образуется незначительное количество α - MnO_2 , содержание которого увеличивается с уменьшением pH. Синтез при pH 2, независимо от температуры, приводил к формированию бирнессита – δ - MnO_2 (PDF2 #42-1317) (рис. 1б).

Проведение синтеза в присутствии серной кислоты привело к несколько иным результатам: удалось выявить диапазон условий, в которых может быть получен однофазный α - MnO_2 (PDF2 #44-141) (рис. 1в), которому отвечают относительно низкие температуры и pH среды ($0 \leq pH < 1.5$). Формирование α - MnO_2 , в структуре которого октаэдры $[MnO_6]$ формируют каналы размером 2×2 , принято связывать с интеркаляцией крупных катионов, таких, как K^+ . Однако по данным РСМА, для образцов однофазного α - MnO_2 характерно не только значительное содержание калия (мольное соотношение $K:Mn$ достигает 0.10), но и серы, присутствующей, очевидно, в виде сульфат-ионов (мольное соотношение $S:Mn$ достигает 0.01). Наиболее вероятно, что сульфат-ионы принимают участие в стабилизации структуры α - MnO_2 .

Результаты определения условий формирования различных полиморфных модификаций MnO_2 в присутствии азотной и серной кислот представлены в виде диаграммы на рис. 2.

Предложенный нами метод синтеза диоксида марганца может быть использован также для получения β - MnO_2 . Ключевым фактором, способствующим формированию β - MnO_2 , является высокая продолжительность гидротермального синтеза. Однофазные порошки β - MnO_2 (PDF2 #81-2261) (рис. 1г) были получены при проведении синтеза в гидротермальных условиях в диапазоне стартовых значений pH (0.5–1.5) при использовании как серной, так и азотной кислот, при температуре 170 °С и продолжительности синтеза 24 ч. Фазовый состав продуктов, полученных в идентичных условиях, но при стартовых значениях pH реакционных смесей ≥ 1.7 , практически не отличался от фазового

Таблица 1. Фазовый состав диоксида марганца, полученного гидротермально-микроволновой обработкой реакционных смесей, содержащих KMnO_4 и ГМТА, при различных значениях pH

Вид обработки	Продолжительность синтеза	$t, ^\circ\text{C}$	pH	Фазовый состав
В присутствии HNO_3				
ГТМВ	20 мин	140	0.5	$\gamma + \alpha$
			1	γ
			2	δ
		170	0	$\gamma + \alpha$
			0.5	$\gamma + \alpha$
			1	$\gamma + \alpha$ следы
			1.5	γ
		200	2	δ
			0	$\gamma + \alpha$
ГТ	24 ч	170	1	$\gamma + \alpha$ следы
			2	δ
			0.5	β
В присутствии H_2SO_4				
ГТМВ	20 мин	140	0.5	α
			1	α
			1.7	δ
		170	0.5	α
			1	$\alpha + \gamma$ следы
			1.7	$\alpha + \gamma$ следы
ГТ	24 ч	170	0.5	$\alpha + \gamma$
			1.7	$\alpha + \gamma$
			0.5	β
			1.7	$\alpha + \gamma$ следы

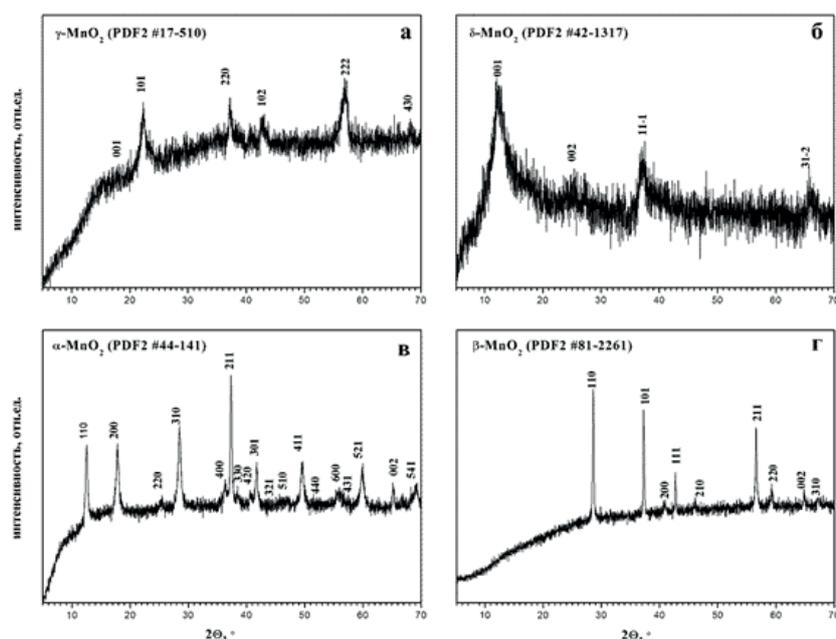


Рис. 1. Рентгенограммы однофазных порошков MnO_2 (температура $170\text{ }^\circ\text{C}$): а) $\gamma\text{-MnO}_2$ (ГТМВ, pH 1.5, HNO_3); б) $\delta\text{-MnO}_2$ (ГТМВ, pH 2, HNO_3); в) $\alpha\text{-MnO}_2$ (ГТМВ, pH 0.5, H_2SO_4); г) $\beta\text{-MnO}_2$ (ГТ, pH 0.5, HNO_3).

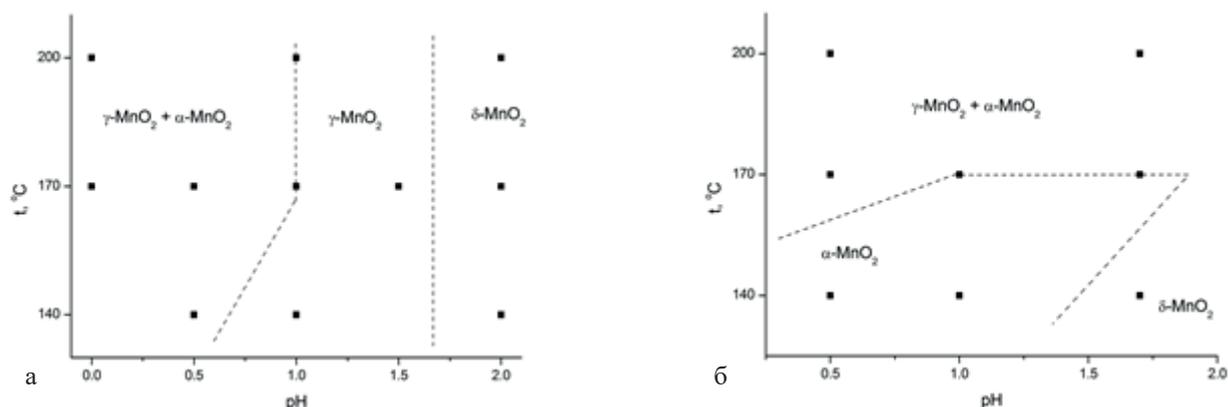


Рис. 2. Фазовый состав продуктов взаимодействия перманганата калия и гексаметиленetetрамина в условиях гидротермально-микроволновой обработки:

а) в присутствии азотной кислоты; б) в присутствии серной кислоты.

состава порошков, полученных в течение 20 мин: наблюдалось формирование $\delta-MnO_2$ (в присутствии азотной кислоты), либо $\alpha-MnO_2$ со следовыми количествами $\gamma-MnO_2$ (в присутствии серной кислоты). Формирование $\beta-MnO_2$ при продолжительной гидротермальной обработке связано, по-видимому, с протеканием процессов растворения и кристаллизации, в результате которых формируется структура MnO_2 с наименьшим размером каналов (1×1).

Таким образом, увеличение продолжительности гидротермальной обработки способствует протеканию фазовых превращений ($\alpha-MnO_2$, $\gamma-MnO_2$, $\delta-MnO_2$) $\rightarrow \beta-MnO_2$.

Морфология полученных образцов существенно различается и хорошо согласуется с результатами РФА, являясь типичной для соответствующих полиморфных модификаций MnO_2 (рис. 3). Фаза $\alpha-MnO_2$ кристаллизуется в виде нитевидных частиц диаме-

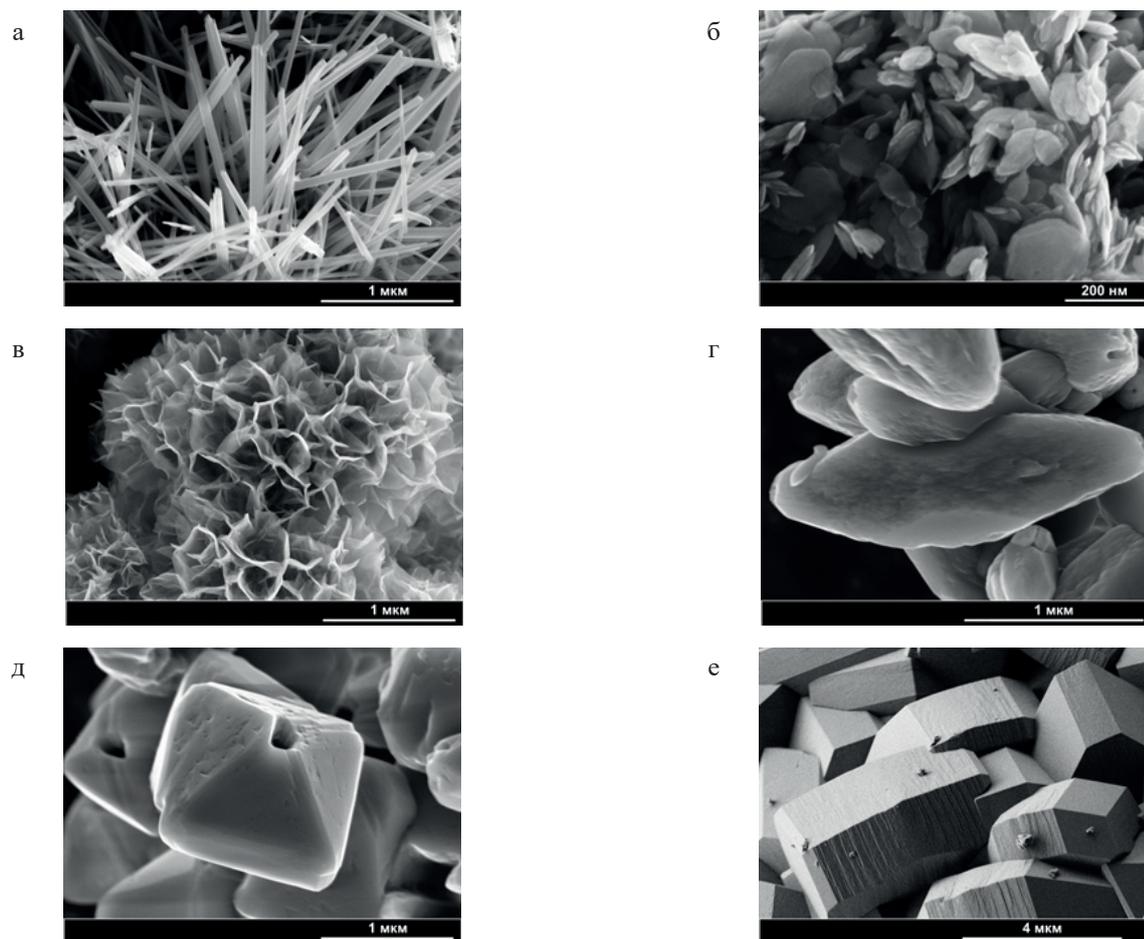


Рис. 3. Морфология, характерная для различных модификаций MnO_2 : $\alpha-MnO_2$ (а), $\gamma-MnO_2$ (б), $\delta-MnO_2$ (в) и $\beta-MnO_2$ (г, д, е).

тром ~50 нм и длиной 0.4–2 мкм (рис. 3а), объединенных в сферические агрегаты. γ - MnO_2 кристаллизуется в форме гексагональных пластин толщиной около 5–10 нм с латеральным размером 40–160 нм (рис. 3б). δ - MnO_2 со слоистой структурой кристаллизуется в виде сфероидальных агрегатов пластинчатых частиц, толщина которых не превышает 20 нм (рис. 3в).

Отметим, что тип используемой в ходе синтеза кислоты, а также другие условия синтеза не оказывают существенного влияния ни на форму, ни на размер частиц α -, γ - и δ - MnO_2 . Напротив, морфология β - MnO_2 оказалась крайне чувствительной к условиям синтеза. В присутствии серной кислоты формируются вытянутые частицы пиролюзита, не имеющие выраженной огранки (рис. 3г). При проведении синтеза в присутствии азотной кислоты β - MnO_2 кристаллизуется в виде октаэдрических частиц с отверстиями на противоположных вершинах (рис. 3д). Отметим, что на гранях этих частиц хорошо заметны ступени роста. Незначительное увеличение концентрации ГМТА в исходной реакционной смеси (в 1.2 раза) приводит к получению частиц идентичной формы, но лишенных таких отверстий. Еще большее увеличение концентрации ГМТА в исходном растворе (в 3.4 раза относительно описанной методики) приводит к существенному увеличению размера и изменению формы кристаллов β - MnO_2 – формируются сросшиеся призматические частицы размером

5 мкм и более (рис. 3е). Таким образом, использованный нами метод синтеза позволяет также получать однофазные порошки β - MnO_2 , характеризующиеся существенно различающейся морфологией.

Заключение

В настоящей работе впервые проанализировано влияние температуры и продолжительности синтеза, а также pH реакционных смесей на фазовый состав и микроструктуру порошков диоксида марганца, образующегося в результате взаимодействия перманганата калия и ГМТА в гидротермально-микроволновых условиях. Показано, что фазовый состав диоксида марганца в существенной степени определяется не только температурой, продолжительностью и pH среды, но и типом добавляемой в реакционную смесь кислоты – азотной или серной. Так, присутствие серной кислоты приводит, по-видимому, к стабилизации α - MnO_2 . В условиях продолжительной (24 ч) гидротермальной обработки реакционных смесей в диапазоне pH 0.5–1 происходит формирование однофазного пиролюзита, микроструктура которого определяется составом реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-01157-а. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Список литературы / References:

1. Fernandes J.B., Desai B.D., Dalal V.N.K. Manganese dioxide – a review of a battery chemical part I. Chemical syntheses and X-ray diffraction studies of manganese dioxides // J. Power Sources. 1985. V. 15(4). P. 209–237.
2. Albering J.H. Structural chemistry of manganese dioxide and related compounds. In: Handbook of Battery Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. P. 87–123.
3. Fritsch S., Post J.E., Navrotsky A. Energetics of low-temperature polymorphs of manganese dioxide and oxyhydroxide // Geochim.Cosmochim.Acta. 1997. V. 61(13). P. 2613–2616.
4. Chabre Y., Pannetier J. Structural and electrochemical properties of the proton / γ - MnO_2 system // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23(1). P. 1–130.
5. Moazzen E., Timofeeva E.V., Segre C.U. Controlled synthesis of MnO_2 nanoparticles for aqueous battery cathodes: polymorphism–capacity correlation // J. Mater. Sci. 2017. V. 52(13). P. 8107–8118.
6. Poyraz A.S., Huang J., Cheng S., Wu L., Tong X., Zhu Y., Marschilok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S. Tunnel structured α - MnO_2 with different tunnel cations (H^+ , K^+ , Ag^+) as cathode materials in rechargeable lithium

- batteries: The role of tunnel cation on electrochemistry // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164(9). P. A1983–A1990.
7. Walanda D.K., Lawrance G.A., Donne S.W. Hydrothermal MnO_2 : Synthesis, structure, morphology and discharge performance // J. Power Sources. 2005. V. 139(1–2). P. 325–341.
8. Cheng F., Zhao J., Song W., Li C., Ma H., Chen J., Shen P. Facile controlled synthesis of MnO_2 nanostructures of novel shapes and their application in batteries // Inorg. Chem. 2006. V. 45(5). P. 2038–2044.
9. Zhang R., Arthur T.S., Ling C., Mizuno F. Manganese dioxides as rechargeable magnesium battery cathode; Synthetic approach to understand magnesiation process // J. Power Sources. 2015. V. 282. P. 630–638.
10. Ghouri Z.K., Zahoor A., Barakat N.A.M., Alsoufi M.S., Bawazeer T.M., Mohamed A.F., Kim H.Y. The (2 × 2) tunnels structured manganese dioxide nanorods with α phase for lithium air batteries // Superlattices Microstruct. 2016. V. 90. P. 184–190.
11. Devaraj S., Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112(11). P. 4406–4417.
12. Subramanian V., Zhu H., Wei B. Nanostructured MnO_2 : Hydrothermal synthesis and electrochemical

properties as a supercapacitor electrode material // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. P. 361–364.

13. Subramanian V., Zhu H., Vajtai R., Ajayan P.M., Wei B. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109(43). P. 20207–20214.

14. Chu J., Lu D., Ma J., Wang M., Wang X., Xiong S. Controlled growth of MnO₂ via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors // *Mater. Lett.* 2017. V. 193. P. 263–265.

15. Wang Y., Liu H., Bao M., Li B., Su H., Wen Y., Wang F. Structural-controlled synthesis of manganese oxide nanostructures and their electrochemical properties // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509(33). P. 8306–8312.

16. Zhang X., Li B., Liu C., Chu Q., Liu F., Wang X., Chen H., Liu X. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of morphology-tuned MnO₂ nanocrystals and their electrocatalytic activities for oxygen reduction // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48(7). P. 2696–2701.

17. Selvakumar K., Senthil Kumar S.M., Thangamuthu R., Kruthika G., Murugan P. Development of shape-engineered α -MnO₂ materials as bi-functional catalysts for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline medium // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39(36). P. 21024–21036.

18. Gao F., Tang X., Yi H., Chu C., Li N., Li J., Zhao S. In-situ DRIFTS for the mechanistic studies of NO oxidation over α -MnO₂, β -MnO₂ and γ -MnO₂ catalysts // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 322(2). P. 525–537.

19. Wang T., Chen S., Wang H., Liu Z., Wu Z. In-plasma catalytic degradation of toluene over different MnO₂ polymorphs and study of reaction mechanism // *Chinese J. Catal.* 2017. V. 38(5). P. 793–804.

20. Zhou J., Qin L., Xiao W., Zeng C., Li N., Lv T., Zhu H. Oriented growth of layered-MnO₂ nanosheets over α -MnO₂ nanotubes for enhanced room-temperature HCHO oxidation // *Appl. Catal. B*. 2017. V. 207. P. 233–243.

21. Nawaz F., Cao H., Xie Y., Xiao J., Chen Y., Ghazi Z.A. Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol // *Chemosphere*. 2017. V. 168. P. 1457–1466.

22. Cheng G., Yu L., He B., Sun M., Zhang B., Ye W., Lan B. Catalytic combustion of dimethyl ether over α -MnO₂ nanostructures with different morphologies // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 409. P. 223–231.

23. Shu-Pei L., Li-Li F., Lin Q., Li-Li W., Xing-Yi Q. Chemical kinetics of disproportionation decomposition of tert-butyl hydroperoxide catalyzed by buserite-type manganese oxides // *J. Inorg. Mater.* 2016. V. 31(1). P. 14–20.

24. Fei J., Cui Y., Yan X., Qi W., Yang Y., Wang K., He Q., Li J.B. Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment // *Adv. Mater.* 2008. V. 20(3). P. 452–456.

25. Kumar N., Sen A., Rajendran K., Rameshbabu R., Ragupathi J., Therese H.A., Maiyalagan T. Morphology

and phase tuning of α - and β -MnO₂ nanocacti evolved at varying modes of acid count for their well-coordinated energy storage and visible-light-driven photocatalytic behaviour // *RSC Adv.* 2017. V. 7(40). P. 25041–25053.

26. Yu C., Li G., Wei L., Fan Q., Shu Q., Yu J.C. Fabrication, characterization of β -MnO₂ microrod catalysts and their performance in rapid degradation of dyes of high concentration // *Catal. Today*. 2014. V. 224. P. 154–162.

27. Cheng G., Yu L., Lin T., Yang R., Sun M., Lan B., Yang L., Deng F. A facile one-pot hydrothermal synthesis of β -MnO₂ nanopincers and their catalytic degradation of methylene blue // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 217. P. 57–63.

28. Cui H.J., Huang H.Z., Fu M.L., Yuan B.L., Pearl W. Facile synthesis and catalytic properties of single crystalline β -MnO₂ nanorods // *Catal. Commun.* 2011. V. 12(14). P. 1339–1343.

29. Mehta A., Basu S. Controlled photocatalytic hydrolysis of nitriles to amides by mesoporous MnO₂ nanoparticles fabricated by mixed surfactant mediated approach // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2017. V. 343. P. 1–6.

30. Tolasz J., Šťastný M., Štengl V. Graphene oxide – mesoporous δ -MnO₂ nanocomposite as a novel destructive sorbent // *Mater. Today Proc.* 2016. V. 3(8). P. 2795–2806.

31. Chen M., Shu J., Wang Z., Ren C. Porous surface MnO₂ microspheres as oxidase mimetics for colorimetric detection of sulfite // *J. Porous Mater.* 2017. V. 24(4). P. 973–977.

32. Weina X., Guanlin L., Chuanshen W., Hu C., Wang X. A novel β -MnO₂ micro/nanorod arrays directly grown on flexible carbon fiber fabric for high-performance enzymeless glucose sensing // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 225. P. 121–128.

33. Shu Y., Xu J., Chen J., Xu Q., Xiao X., Jin D., Pang H., Hu X. Ultrasensitive electrochemical detection of H₂O₂ in living cells based on ultrathin MnO₂ nanosheets // *Sensors Actuators B*. 2017. V. 252. P. 72–78.

34. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113(31). P. 14020–14027.

35. Reddy R.N., Reddy R.G. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material // *J. Power Sources*. 2004. V. 132(1–2). P. 315–320.

36. Shinde P.A., Lokhande V.C., Ji T., Lokhande C.D. Facile synthesis of hierarchical mesoporous weird-like morphological MnO₂ thin films on carbon cloth for high performance supercapacitor application // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 498. P. 202–209.

37. Majumdar D., Bhattacharya S.K. Sonochemically synthesized hydroxy-functionalized

graphene–MnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications // J. Appl. Electrochem. 2017. V. 47(7). P. 789–801.

38. Wang L., Ma W., Li Y., Cui H. Synthesis of δ-MnO₂ with nanoflower-like architecture by a microwave-assisted hydrothermal method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. V. 82(1). P. 85–91.

39. Sharipov K.B., Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Kurzeev S.A., Ivanova O.S.,

Borilo L.P., Gil'mutdinov F.Z., Kozik V.V. Synthesis of manganese dioxide by homogeneous hydrolysis in the presence of melamine // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62(2). P. 139–149.

40. Korotkov R.F., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Goldt A.E., Kurzeev S.A., Ivanov V.K. Selective hydrothermal microwave synthesis of various manganese dioxide polymorphs // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61(2). P. 129–134.

Об авторах:

Гайтко Ольга Максимовна, младший научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31).

Баранчиков Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31); научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ (119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3).

Иванов Владимир Константинович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31).

About the authors:

Olga M. Gaytko, Junior Researcher, Laboratory for the Synthesis of Advanced Materials and Minerals Processing, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS, 31, Leninsky prospect, Moscow 119991, Russia).

Alexander E. Baranchikov, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory for the Synthesis of Advanced Materials and Minerals Processing, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS, 31, Leninsky prospect, Moscow 119991, Russia); Researcher, Chemistry Department of MSU, Inorganic Chemistry Chair (Leninskie Gory 1 build. 3., 119991, GSP-1, Moscow, Russia).

Vladimir K. Ivanov, Dr.Sc. (Chemistry), Corresponding Member of RAS, Director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS, 31, Leninsky prospect, Moscow 119991, Russia).