

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В СЛОЕ АДСОРБИРОВАННЫХ КАТИОНОВ $Mn(II)$ И МОЛЕКУЛ RuO_4 . СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА, ДОПИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ

© 2022 г. М. В. Канева^a, В. П. Толстой^{a,*}

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступило в редакцию 8 июля 2022 г.

После доработки 28 июля 2022 г.

Принято к печати 3 августа 2022 г.

Рассмотрены условия синтеза слоев нанокompозита $Ru_xMnO_y \cdot nH_2O$ методом ионного наплаивания, основанного на последовательном и многократном проведении на поверхности подложек окислительно-восстановительных реакций в слое адсорбированных катионов $Mn(II)$ и молекул RuO_4 . Установлено, что в выбранных условиях синтеза на поверхности никеля образуются слои оксида марганца(IV), допированного рутением, с триклинной кристаллической структурой и состоящие из совокупности нанолayers толщиной около 5 нм и латеральными размерами 20–50 нм. На основе полученных экспериментальных данных рассмотрены особенности химических реакций, протекающих на поверхности подложки при обработке каждым из реагентов. Полученные с использованием данных слоев и пеноникеля электроды суперконденсатора характеризуются в 1 М. растворе Na_2SO_4 при токе заряда-разряда в 1 А/г значением емкости равным 687 Ф/г.

Ключевые слова: ионное наплаивание, оксид рутения(IV), оксид марганца(IV), нанокompозит, суперконденсатор

DOI: 10.31857/S0044460X2211018X, **EDN:** LQGBSO

Как известно, оксиды марганца проявляют множество практически важных свойств и находят применение в составе источников тока, сорбентов, катализаторов и электрокатализаторов, активных элементов различных сенсоров и т. д. [1–6]. Среди методов их синтеза особое место занимают методы так называемого послойного синтеза [7] и в том числе метод ионного наплаивания [8, 9], которые дают возможность нанести такие оксиды на поверхность подложек сложной формы и прецизионно задавать их толщину. Следует отметить, что методом ионного наплаивания послойный синтез

выполняют, как правило, с использованием окислительно-восстановительных реакций, так ранее были получены нанослои $SnMo_{0.6}O_y \cdot nH_2O$ в результате взаимодействия на поверхности подложки катионов $Sn(II)$ и анионов MoO_4^{2-} [10], двойного гидроксида $Fe(III)$ и $Cr(III)$ при взаимодействии катионов $Fe(II)$ и анионов CrO_4^{2-} , Mn_3O_4 при взаимодействии адсорбированных катионов $Mn(II)$ и кислорода воздуха [11] и др.

Обсуждая возможность использования подобных реакций при получении новых соединений, следует отметить, что их применение при послой-

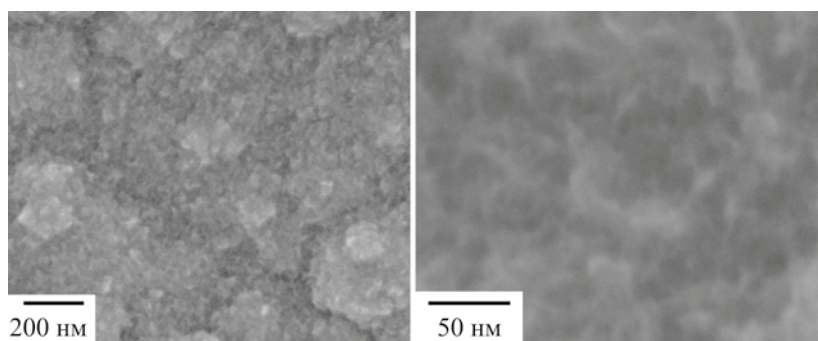


Рис. 1. Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ при различном увеличении, нанослой $\text{Ru}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного на поверхности никеля.

ном синтезе имеет определенные ограничения, связанные с тем, что в процессе получения таких слоев должны быть выполнены определенные условия. Так, после каждого цикла ионного наслаивания на поверхности должен образовываться слой, который на стадии обработки в растворе противореагента не только бы не растворялся в данном растворе, но и являлся подложкой для адсорбции следующего реакционноспособного слоя ионов при следующем цикле ионного наслаивания. Как показывает опыт, количество пар ионов, которые удовлетворяют этим условиям довольно ограничено и появление новых реагентов для синтеза методом ионного наслаивания, безусловно, открывает новые возможности при создании практически важных наноматериалов.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей применения при синтезе методом ионного наслаивания водного раствора RuO_4 в котором, как известно, атомы рутения имеют степень окисления +8 и, в принципе, могут выступать в качестве потенциального окислителя по отношению ко многим катионам. Причем при их восстановлении, например, раствором H_2O_2 образуется труднорастворимый оксид рутения(IV) [12], и это обстоятельство является важным при синтезе по методике ионного наслаивания. В качестве второго реагента при синтезе был выбран раствор соли марганца(II), как реагент, который, с одной стороны, может адсорбироваться на поверхности большинства оксидных подложек, а, с другой – выступать в качестве восстановителя по отноше-

нию к RuO_4 . Другой целью работы было изучение электрохимических свойств синтезируемых слоев в составе электродов суперконденсаторов с эффектом pseudocapacitance.

Как следует из электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ (рис. 1) слой состоит из совокупности произвольно ориентированных нанолистов толщиной около 5 нм и латеральными размерами 20–50 нм. Исследование данных нанолистов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и электронографии (рис. 2) показало, что они имеют кристаллическую структуру и среди них можно выделить фрагменты дающие дифракционные картины типичные как для монокристаллов (рис. 2а, в), так и поликристаллов (рис. 2б, г), причем межплоскостные расстояния для первых из них составляют 0.33, 0.26 и 0.22 нм, а для вторых – 0.21 и 0.16 нм. Исследование синтезированных слоев методом дифракции рентгеновских лучей (на рисунке не показано) также указывает на кристаллическую структуру анализируемого слоя, однако мы не приводим эти дифрактограммы на рисунке из-за слишком малых значений интенсивностей дифракционных пиков вследствие небольшого количества исследуемого вещества на фоне общего количества атомов подложки-никеля.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (рис. 3а) синтезированный нанослой состоит из атомов Mn, Ru и O. Эти результаты подтверждаются также методом РФЭС при анализе спектров в области энергий уров-

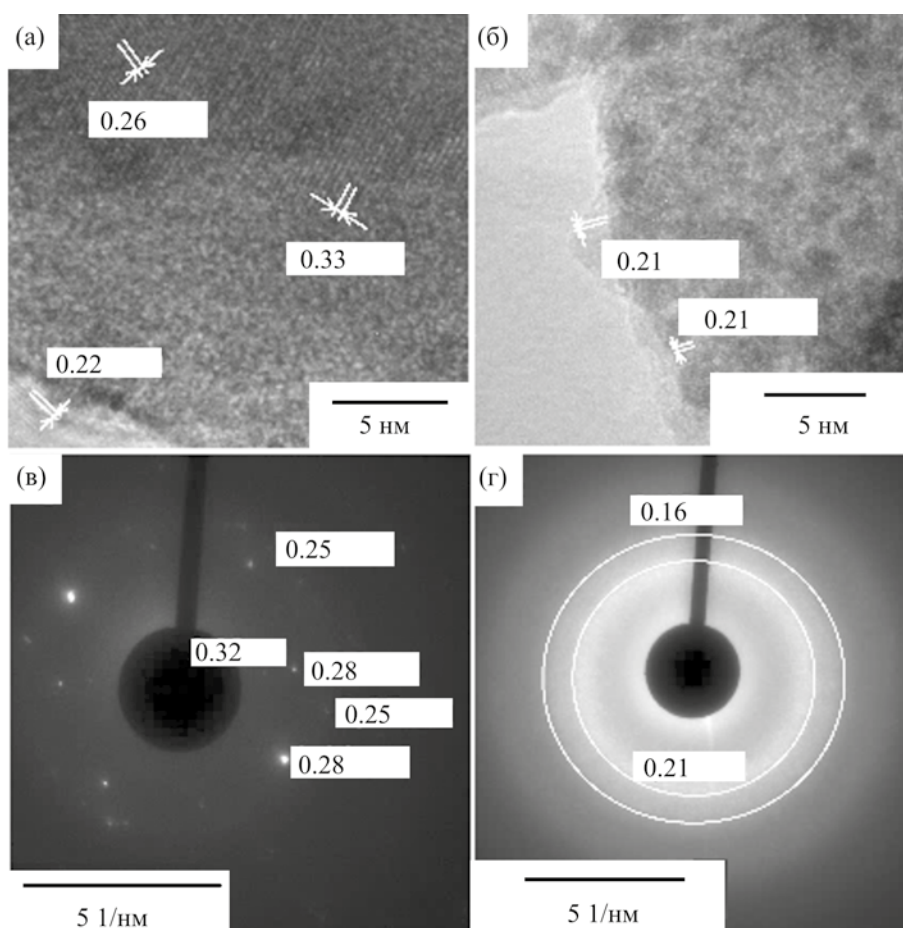


Рис. 2. Электронные микрофотографии, полученные методом ПЭМ-ВР (а, б), и электронограммы (в, г) различных локальных областей нанослоя $\text{Ru}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного на поверхности никеля.

ней $\text{Mn } 2p$, $\text{Ru } 3d$ и $\text{O } 1s$ (рис. 4). В спектре $\text{Mn } 2p$ (рис. 4а) можно выделить два основных пика с максимумами при 641.8 ($\text{Mn } 2p_{3/2}$) и 653.8 эВ ($\text{Mn } 2p_{1/2}$) и разделением по спину и энергии 12 эВ, что указывает на степень окисления Mn^{+4} в MnO_2 [13, 14]. Два пика при 282.4 эВ в области $\text{Ru } 3d_{5/2}$ и при 286.7 эВ в области $\text{Ru } 3d_{3/2}$ соответствуют атомам Ru в гидратированном RuO_2 (рис. 4б) [15–17]. Кроме того, спектр $1s$ -электронов кислорода (рис. 4в) характеризуется одним широким пиком, деконволюция которого приводит к получению двух пиков с максимумами при 530.0 и 531.8 эВ. Принимая во внимание результаты работ [13, 16], можно судить о наличии химических связей $\text{Mn}-\text{O}$ и $\text{Ru}-\text{OH}$ в составе синтезированных слоев. Также результаты анализа РФЭС позволя-

ют оценить соотношение атомных концентраций Mn и Ru , которое оказалось равным 2.5.

Состав синтезированных слоев был охарактеризован также методом ИК Фурье-спектроскопии диффузного отражения и было показано, что в спектре имеются интенсивные и широкие полосы поглощения с максимумами при 525 и 3400 cm^{-1} и слабоинтенсивные с максимумами при 1644, 1529, 1413 и 1107 cm^{-1} . Очевидно, что интенсивные полосы поглощения обусловлены валентными колебаниями связей, соответственно, $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ru}$) [18] и $\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды, а слабоинтенсивные (за исключением полосы поглощения при 1107 cm^{-1}) – деформационными колебаниями связей $\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды и валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ в составе ацетат-анионов,

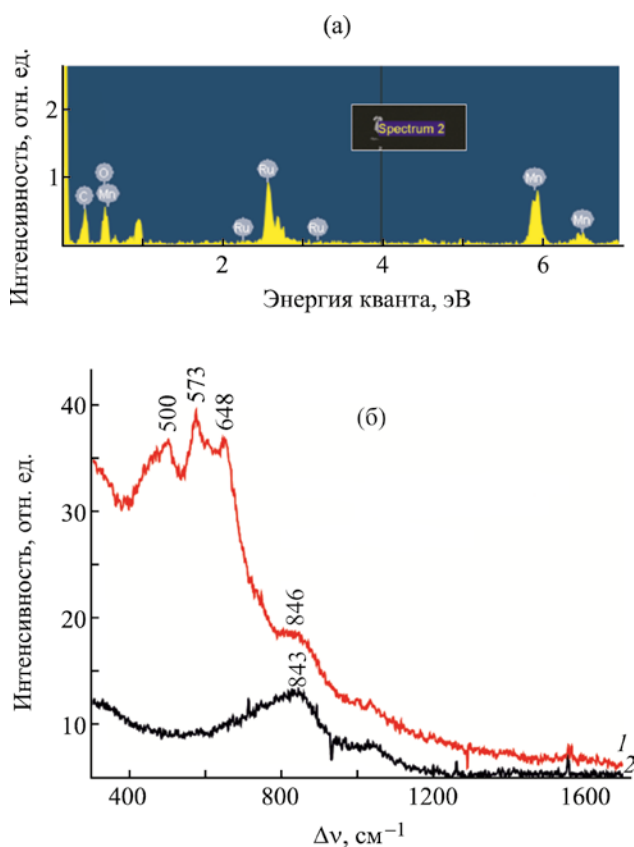


Рис. 3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (а) и спектр комбинационного рассеяния (б) нанослоя $\text{Ru}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного на поверхности никеля. 1 – Ni-фольга, 2 – слой $\text{Ru}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности никеля.

которые могли адсорбироваться на поверхности образцов на стадии обработки подложки в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$. Важно отметить, что максимумов полос при 525 и 1107 см^{-1} позволяет отнести их, в

соответствии с результатами [19], оксиду марганца(IV) с триклинной кристаллической структурой, аналогичной структуре у минерала бирнессита.

Важные выводы об идентификации состава и кристаллической структуры синтезированных слоев могут быть сделаны из их спектров комбинационного рассеяния (рис. 3б). По сравнению со спектром подложки-никеля синтезированный слой характеризуется пиками с максимумами при 500 , 573 и 648 см^{-1} . Согласно работе [20], данные пики могут быть обусловлены рассеянием излучения на фонах слоистой триклинной кристаллической решетки MnO_2 .

Подобное отнесение подтверждается также результатами ПЭМ-ВР и интерпретации электронограмм, приведенных на рис. 2. Так, согласно работам [19, 21], наблюдаемые межплоскостные расстояния 3.3 , 0.26 , 0.22 , 0.21 и 0.16 нм также соответствуют именно данной кристаллической структуре. Известно, что подобная решетка может быть допирована катионами различных металлов [22]. В этой связи на основе всей совокупности полученных экспериментальных данных можно сделать вывод только об образовании в результате синтеза на поверхности никеля слоев с общей брутто-формулой $\text{Ru}_{0.4}\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, состоящих из нанокристаллов с морфологией нанолистов.

По-видимому, в результате обработки подложки раствором $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и отмывки от его избытка на поверхности формируется слой адсорбированного гидроксида марганца(II).

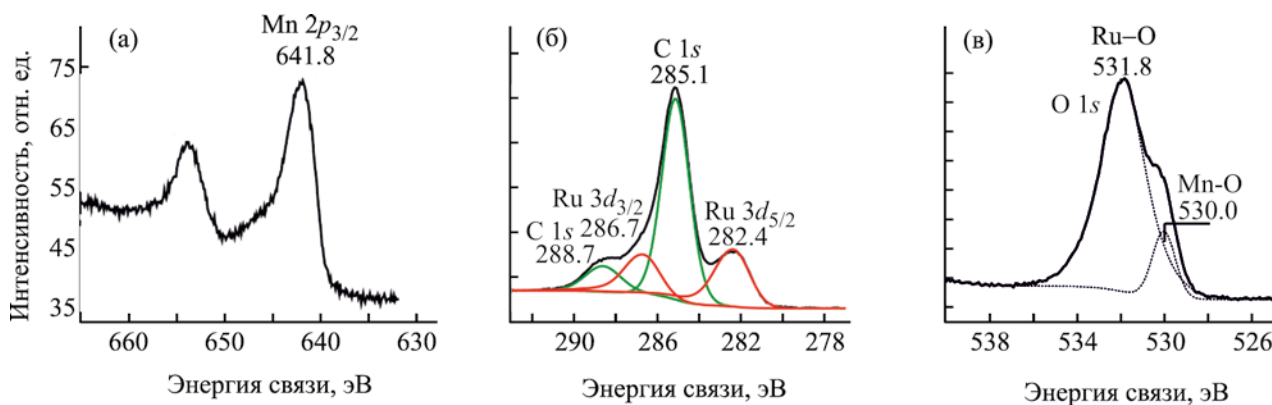
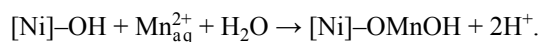


Рис. 4. Спектры РФЭ нанослоя $\text{Ru}_x\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного на поверхности никеля.

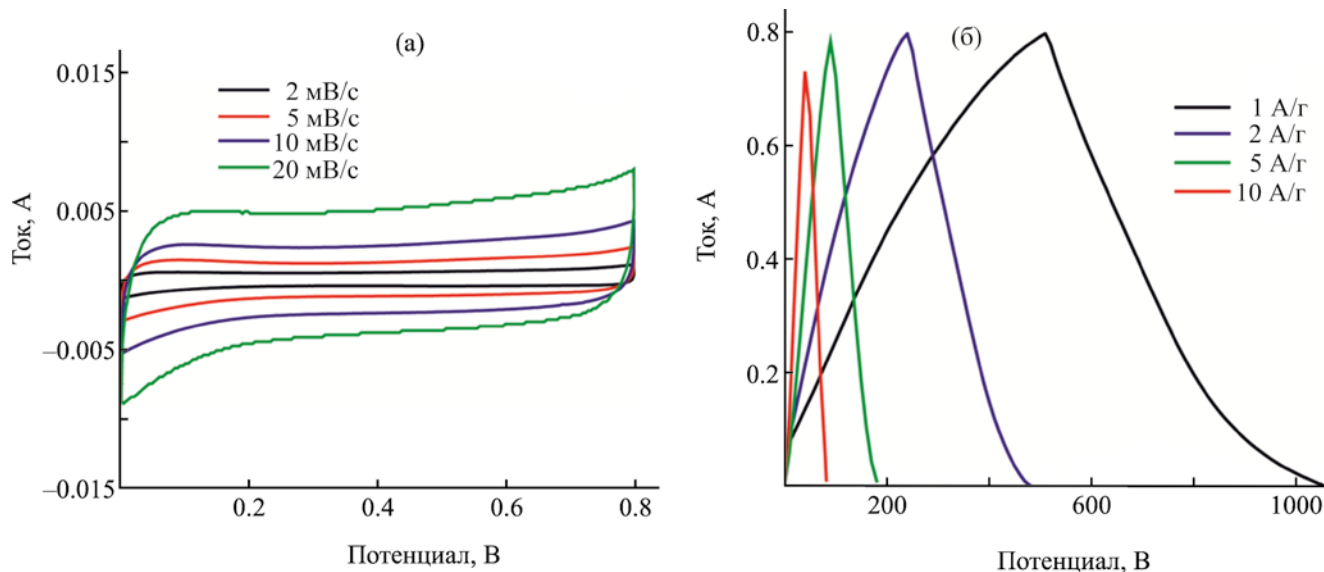


Рис. 5. Вольтамперометрические зависимости (а) и кривые заряда-разряда (б) для электрохимической ячейки, содержащей рабочий электрод из пеноникеля с нанослоем $\text{Ru}_{0.4}\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированным методом ионного наплаивания. Электрод перед измерениями был прогрет в аргоне при температуре 200°C .

Затем после обработки раствором RuO_4 атомы марганца в составе адсорбированного гидроксида переходят в степень окисления +4 и образуют слой гидратированного оксида марганца(IV), на поверхности которого адсорбируются анионы оксо- и гидроксоформ рутения в степени окисления +6, которые при промывке образца водой частично удаляются с поверхности. На следующем цикле ионного наплаивания при обработке в растворе $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ также происходит окислительно-восстановительная реакция и оставшиеся на поверхности атомы рутения переходят в степень окисления +4, а катионы $\text{Mn}(\text{II})$ в $\text{Mn}(\text{IV})$. Последние также образуют слой оксида марганца MnO_2 . Данный оксид, как известно, при значении pH раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ имеет отрицательный заряд поверхности и это способствует адсорбции на его поверхности положительно заряженных катионов $\text{Mn}(\text{II})$. При последовательном повторении данных циклов обработки на поверхности образуется слой нанокompозита с толщиной, задаваемой числом циклов ионного наплаивания. При этом важно, что соотношение атомных концентраций атомов марганца и рутения в слое оказалось, как уже отмечалось, равным 2.5, и это является дополнительным доказательством адекватности изложенной модели, характеризующей наблюдаемые на поверхно-

сти в процессе синтеза реакции. Действительно, каждый катион марганца(II) при переходе в степень окисления +4 отдает 2 электрона, а каждый атом рутения в степени окисления +8 при переходе в степень окисления +4 должен принять 4 электрона, которые ему должны отдать 2 катиона $\text{Mn}(\text{II})$.

Важно, что данные нанолиты находятся в омическом контакте друг с другом, и это определяет их уникальные электрохимические характеристики. Так изучение их электрохимических свойств на примере электрода из пеноникеля с нанесенным на его поверхность слоем $\text{Ru}_{0.4}\text{MnO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что удельная емкость такого электрода при токе 1 А/г составляет 687 Ф/г. (рис. 5). Следует отметить, что это значение является одним из наиболее высоких среди известных в литературе и превышает, например, значение в 556 Ф/г при токе 1 А/г, достигнутое в работе [23] для электрода на основе наностержней MnO_2 с оболочкой из RuO_2 , полученных методами радиочастотного магнетронного распыления и последующего электрохимического осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек для синтеза использовали пластины из никелевой фольги (Ni, 99.9) и пено-

никеля РР1 110 толщиной 0.6 мм и размером около 8×15 мм. Перед синтезом все подложки предварительно промывали с использованием ультразвуковой установки ацетоном и далее обрабатывали в течение 15 мин в 3 М. растворе HCl, нагретом до 60°C. В этих условиях происходило удаление с поверхности примесей органических загрязнений и пленки оксида никеля, образовавшейся при контакте образца с атмосферой воздуха. Реагентами для синтеза служили 0.01 М. раствор Mn(OAc)₂ (АО «Вектон») с равновесным значением рН 7.7 и 0.005 М. раствор RuO₄, приготовленный в соответствии с методикой [24] на основе раствора RuOHCl₃ (ОАО «Аурат») соответствующей концентрации, в который был добавлен концентрированный раствор NaClO (ООО «НеваРеактив») до концентрации 0.25 М. Растворителем служила деионизованная вода, приготовленная на мембранном деионизаторе ДМЭ-1Б. Образование RuO₄ в таком растворе фиксировали по появлению его светло-желтой окраски, значение рН данного раствора равнялось 11.7. Время обработки подложек в растворах реагентов и воде составляло 30 с. На первой стадии синтеза подложку обрабатывали раствором Mn(OAc)₂, далее промывали водой для удаления избытка раствора и помещали в раствор RuO₄. После выдерживания в нем подложку также отмывали от избытка реагента и продуктов реакций водой. Данная последовательность обработок составляла один цикл ионного наслаивания, который многократно повторяли. Синтез выполняли с помощью управляемой микропроцессором автоматизированной установки, которая позволяет проводить обработку подложки по методике ее погружения по специально заданной программе в химические емкости с растворами реагентов и растворителем. Данная установка находилась в вытяжном шкафу и поэтому токсичные пары RuO₄, которые существуют над поверхностью его водного раствора не попадали в атмосферу лаборатории. В этих условиях были получены серии образцов, синтезированных в результате 10, 20 и 30 циклов ионного наслаивания и выполнено их исследование, причем на рис. 1–5 приведены экспериментальные данные для образцов, полученных в результате 20 циклов ионного наслаивания.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа

Zeiss Merlin и просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200. Состав синтезированных слоев определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью микрозонда Oxford Instruments X-Max 80, входящего в комплект просвечивающего электронного микроскопа. Для получения электронных микрофотографий по методике ПЭМ и дифракционных картин электронов по методике электронографии фрагменты синтезированного слоя нанокompозита переносили на стандартную медную сеточку и далее закрепляли ее в держателе образцов микроскопа. ИК Фурье-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном специальной приставкой ПДО. Спектры РФЭ получали с помощью электронного спектрометра ESCALAB 250Xi с использованием Al K_α излучения. Спектры комбинационного рассеяния были зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker Senterra при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт, область фокусировки излучения на образце имела диаметр около 1 мкм.

Электрохимические измерения образцов проводили на потенциостате Elins P-30I с использованием трехэлектродной ячейки, в которой платиновая фольга выступала в качестве вспомогательного электрода, а Ag/AgCl (KCl) – в качестве электрода сравнения в 1 М. электролите Na₂SO₄. Рабочий электрод был приготовлен путем нанесения нанослоев на поверхность пеноникеля в результате 20 циклов ионного наслаивания. Емкостные характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатических зарядно-разрядных функций. Удельная емкость *C* (Ф/г) при различных плотностях тока была рассчитана по гальваностатическим функциям заряда-разряда по уравнению (1).

$$C = \frac{I}{m \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right)}, \quad (1)$$

где *I* (мА) – гальваностатический ток, Δ*V* (мВ) – величина окна потенциала, Δ*t* (с) – время разряда, а *m* (г) – масса активного материала в пленке электрода. Массу загрузки активного материала на пеноникелевой основе измеряли методом раз-

ности масс пеноникелевого электрода с нанесенным электроактивным материалом и чистого пеноникеля с использованием точных весов OHAUS Pioneer™ PA54C.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Канева Мария Витальевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2816-7059>

Толстой Валерий Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3857-7238>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования Ресурсных центров «Физические методы исследования поверхности», «Нанотехнологии» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90228\20 – аспиранты).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ivanets A.I., Prozorovich V.G., Kouznetsova T.F., Radkevich A.V., Krivoschapkin P.V., Krivoschapkina E.F., Sillanpää M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 316. N 2. P. 673. doi 10.1007/s10967-018-5771-y
- Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. // Усп. хим. 2021. Т. 90. № 6. С. 644; Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipov E.V. // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90. N 6. P. 644. doi 10.1070/RCR4979
- Tolstoy V.P., Vladimirova N.I., Gulina L.B. // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. N 6. P. 713. doi 10.1016/j.mencom.2019.11.039.
- Блинов А.В., Кравцов А.А., Крандиевский С.О., Тимченко В.П., Гвозденко А.А., Блинова А.А. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 2. С. 315; Blinov A.V., Kravtsova A.A., Krandievskii S.O., Timchenko V.P., Gvozdenko A.A., Blinova A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 2. P. 283. doi 10.1134/S107036322002019X
- Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю., Пожарницкая В.М., Симоненко Е.П., Глумов О.В., Мельникова Н.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 9. С. 1326; Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 1416. doi 10.1134/S0036023621090138
- Manafi A., MirMoghtadaei G., Falamaki C. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 684. doi 10.1134/S0036023621050107
- Zankowski S.P., Hoescke L., Mattelaer F., Raedt M., Richard O., Detavernier C., Vereecken P.M. // Chem. Mater. 2019. Vol. 31. N 13. P. 4805. doi 10.1021/acs.chemmater.9b01219
- Кукло Л.И., Белянинова С.И., Ермаков С.С., Толстой В.П. // Рос. нанотехнол. 2016. Т. 11. № 3-4. С. 18; Kuklo L.I., Belyaninova S.I., Ermakov S.S., Tolstoy V.P. // Nanotechnol. Russ. 2016. Vol. 11. N 3-4. P. 137. doi 10.1134/S1995078016020105
- Kodintsev I., Tolstoy V., Lobinsky A. // Mater. Lett. 2017. Vol. 196. P. 54. doi 10.1016/j.matlet.2017.02.130
- Gulina L.B., Tolstoy V.P. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 440. N 1-2. P. 74. doi 10.1016/S0040-6090(03)00684-9
- Shaikh A.A., Waikar M.R., Sonkawade R.G. // Synth. Met. 2019. Vol. 247. P. 1. doi 10.1016/j.synthmet.2018.11.009
- Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. The aqueous chemistry of the elements. New York: Oxford University Press, 2010. P. 316.
- Ramirez A., Hillebrand P., Stellmach D., May M.M., Bogdanoff P., Fiechter S. // The J. Phys. Chem. (C). 2014. Vol. 118. N 26. P. 14073. doi 10.1021/jp500939d
- Zhao X., Liu X., Li F., Huang M. // J. Mater. Sci. 2020. Vol. 55. P. 2482. doi 10.1007/s10853-019-04112-4
- Morgan D.J. // Surf. Interface Anal. 2015. Vol. 47. N 11. P. 1072. doi 10.1002/sia.5852
- Wang W., Guo S., Lee I., Ahmed K., Zhong J., Favors Z., Zaera F., Ozkan M., Ozkan C.S. // Sci. Rep. 2014. Vol. 4. N 1. P. 4452. doi 10.1038/srep04452
- Kleiman-Shwarscstein A., Laursen A.B., Cavalca F., Tang W., Dahl S., Chorkendorff I. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 7. P. 967. doi 10.1039/c1cc16759f
- Gui Z., Gillette E., Duay J., Hu J., Kim N., Lee S.B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 15173. doi 10.1039/C5CP01814E

19. Liu L., Luo Y., Tan W., Zhang Y., Liu F., Qiu G. // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 482. P. 183. doi 10.1016/j.jcis.2016.07.077
20. Julieta C., Massot M., Baddour-Hadjean R., Franger S., Bach S., Pereira-Ramos J.P. // Solid State Ion. 2003. Vol. 159. P. 345. doi 10.1016/S0167-2738(03)00035-3
21. Tu S., Racz G.J., Goh T.B. // Clays Clay Miner. 1994. Vol. 42. N 3. P. 321.
22. Min S., Kim Y. // Minerals. 2020. Vol. 10. P. 884. doi 10.3390/min10100884
23. Chou J.-C., Chen Y.-L., Yang M.-H., Chen Y.-Z., Lai C.-C., Chiu H.-T. Gan, J.-Y. // J. Mater. Chem. (A). 2013. Vol. 1. N 31. P. 8753. doi 10.1039/c3ta11027c
24. Agarwal S., Burgard M., Greiner A., Wendorff J.H. Electrospinning: A Practical Guide to Nanofibers. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016. P. 71.

Redox Reactions in A Layer of Adsorbed Mn(II) Cations and RuO₄ Molecules. Synthesis of Manganese Oxide Doped with Ruthenium by Successive Ionic Layers Deposition

M. V. Kaneva^a and V. P. Tolstoy^{a,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Received July 8, 2022; revised July 28, 2022; accepted August 3, 2022

The conditions for the synthesis of layers of the Ru_xMnO_y·nH₂O nanocomposite by the successive ionic layers deposition method based on successive and repeated redox reactions on the substrate surface in a layer of adsorbed Mn(II) cations and RuO₄ molecules were considered. It was found that, under the chosen synthesis conditions, layers of ruthenium-doped manganese(IV) oxide with a triclinic crystal structure and consisting of a set of nanosheets about 5 nm thick and 20–50 nm in lateral dimensions are formed on the nickel surface. On the basis of the experimental data obtained, the features of chemical reactions occurring on the substrate surface upon treatment with each of the reagents were considered. The supercapacitor electrodes obtained using these layers and nickel foam are characterized in 1 M. Na₂SO₄ solution at a charge-discharge current of 1 A/g with a capacitance value of 687 F/g.

Keywords: ion layering, ruthenium(IV) oxide, manganese(IV) oxide, nanocomposite, supercapacitor