НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

УДК 54.057:546.711:546.714-31:66.091

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ УНДЕКАБОРАТА НАТРИЯ ДО ДЕКАБОРАНА ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА

© Н. С. Волошина, П. П. Белов*, П. А. Стороженко, Н. М. Шебашова, Е. Е. Козлова, Н. В. Егорова, М. Г. Кузнецова, Э. Л. Гуркова

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений «ГНИИХТЭОС»,
105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38
* E-mail: ppbeloff@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 марта 2019 г.
После доработки 21 ноября 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Рассматривается процесс окисления ундекаборат-иона диоксидом марганца до декаборана. Проанализировано влияние строения кристаллической решетки полиморфных модификаций диоксида марганца (α-, β-, γ-, δ-) на его активность в реакции окисления ундекаборат-иона. Выход декаборана достигает максимума, если MnO_2, полученный путем взаимодействия водных растворов $MnSO_4$ и $KMnO_4$ в варьируемых условиях, имеет преимущественно аморфную форму (δ-MnO_2). На основании результатов эксперимента предложена новая стехиометрия реакции окисления, которая учитывает влияние различной активности полиморфных модификаций MnO_2 на процесс образования декаборана.

Ключевые слова: *ундекаборат натрия; полиморфные модификации диоксида марганца; декаборан*
DOI: 10.31857/S0044461820060055

Декаборан является исходным сырьем для производства карборанов и их производных, в которых остро нуждаются целые отрасли народного хозяйства: медицина, робототехника, авиастроение [1–3]. Задача исследователей — разработка эффективного и безопасного метода получения декаборана. Распространенный пиролитический способ синтеза декаборана через высокотоксичный и взрывоопасный диборан, способный к самовоспламенению на воздухе, не отвечает современным требованиями экологии и промышленной безопасности.

Интерес представляет метод, основанный на получении ундекаборат-иона по реакции (1) поликонденсации $NaBH_4$ с различными кислотами Льюиса [4, 5] с последующим окислением до декаборана. В качестве окислителя используются соединения из неорганического [4, 6] и органического [7, 8] рядов:

$$11NaBH_4 + 10C_5H_{11}Br \rightarrow NaB_{11}H_{14} + 10C_5H_{12} + 10NaBr + 10H_2. \quad (1)$$

Данная статья посвящена углубленному изучению процесса взаимодействия $NaB_{11}H_{14}$ и MnO_2.

Цель работы — уточнение условий, способствующих повышению выхода декаборана в результате окисления ундекабората натрия диоксидом марганца,

определение механизма реакции и стехиометрических коэффициентов окислительно-восстановительной реакции.

Экспериментальная часть

В работе использовали н-бромпентан (чистота 98 + %) и диглим (чистота 99.5%) (Alfa Aezar), содержание воды менее 0.1%; толуол (х.ч., ТУ 2631-020-44493179–98); H_2SO_4 (х.ч., ТУ 2631-020-44493179–98); $KMnO_4$ (х.ч., ГОСТ 20490–75); $MnSO_4 \cdot H_2O$ («чистый», ТУ 6-47-53028-10–93), MnO_2 (далее товарный) (высший сорт, ГОСТ 25823–83).

Ундекаборат-ион получали в виде «ундекаборной кислоты» $\{HB_{11}H_{14}\}$ по методике [7] с дальнейшим удалением осадка NaBr. Полученную при подкислении двухфазную смесь разделяли. Верхний слой, содержащий $B_{11}H_{14}^-$, использовали на стадии окисления. Выход составил 67–70%.

MnO_2 получали по окислительно-восстановительной реакции (2) между водными растворами $MnSO_4$ и $KMnO_4$, изменяя порядок смешивания растворов:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4. \quad (2)$$

Для приготовления MnO_2 (регенерированного) использовали кислый водный раствор, оставшийся после проведения окисления $B_{11}H_{14}^-$ диоксидом марганца и содержащий $MnSO_4$ как продукт восстановления MnO_2. К нему добавляли рассчитанное количество $KMnO_4$ и наблюдали выпадение коричневого аморфного осадка MnO_2.

Получение декаборана. Процесс окисления проводили при 30°C в течение 45–50 мин и при мольном соотношении реагентов $\{HB_{11}H_{14}\}:MnO_2 = 1:20$. В случае использования в качестве окислителя товарного диоксида марганца в виде порошка его вводили порциями в приготовленную кислую смесь «ундекаборной кислоты» с водой. В качестве экстрагента декаборана применяли толуол. В случае использования водной суспензии MnO_2 в нее добавляли толуол, серную кислоту и дозировали «ундекаборную кислоту». Объем выделяющегося H_2 измеряли. По окончании прикапывания $\{HB_{11}H_{14}\}$ и отстаивания реакционной массы образовавшийся органический слой сифоном через фильтр переносили в делительную воронку. Остатки декаборана из водного слоя извлекали дополнительной порцией толуола и также сифоном переносили в делительную воронку. Из объединенных толуольных растворов получали декаборан по стандартной методике [7]. Оставшийся водный раствор использовали для приготовления следующей порции MnO_2.

Процессы приготовления диоксида марганца и окисления ундекаборат-иона проводили в двухлитровом реакторе с рубашкой, снабженном мешалкой, капельной воронкой, прямым/обратным холодильником, термометром и нижним сливом. Нагревание и охлаждение реакционной массы осуществлялось при помощи термостата марки Huber ministat 125. Полученный декаборан анализировали методом ЯМР-спектроскопии и хроматографически. Хроматографический анализ позволял контролировать содержание примеси диглима в толуольном растворе декаборана, а методом ЯМР-спектроскопии в полученном толуольном растворе, используя внутренний стандарт, определяли массовую долю декаборана.

Спектры ЯМР на ядрах ^{11}B регистрировали на приборе AM-360 фирмы Bruker на частоте 115.526 МГц. Хроматографический анализ выполнялся на приборе Хроматэк Кристалл 5000.1, оснащенном детектором по теплопроводности.

Обсуждение результатов

Диоксид марганца — кристаллический порошок, обладающий амфотерными свойствами и являющийся сильным окислителем. В чистом виде в природе встречается в виде минерала пиролюзита. В зависимости от строения кристаллической решетки различают несколько модификаций диоксида марганца — α-, β-, γ-, δ-, λ- и др. [9–11].

Основные блоки, формирующие решетку MnO_2, — октаэдры $\{MnO_6\}$, которые, соприкасаясь друг с другом ребрами и вершинами, образуют туннелевидные и слоистые структуры.

Туннельную структуру имеют α-, β-, γ-модификации, различающиеся размерами каналов, образующихся при построении кристаллов MnO_2 в пространстве. В эти каналы способны внедряться ионы K^+, H^+, OH^-, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+} и др., а также молекулы воды. Самыми узкими тоннелями (~440 × 440 пм, 1 × 1), в которые могут поместиться только ионы H^+ и Li^+, обладает строго симметричный β-MnO_2 (пиролюзит), самая чистая и термодинамически стабильная модификация MnO_2. Чуть большими размерами каналов (1 × 1, 1 × 2, 2 × 2) с их менее упорядоченным расположением характеризуется γ-MnO_2 (образуется электролитическим путем). Самые большие каналы (2 × 2.3 × 3), за счет которых эта структура способна абсорбировать крупные ионы K^+, NH_4^+ и др. [12–14],

а также молекулы H_2O, присутствуют в α-полиморфной модификации.

δ-Модификация MnO_2 состоит из чередующихся слоев, содержащих соединенные между собой вершинами, углами и ребрами октаэдры $\{MnO_6\}$, между которыми располагаются молекулы H_2O и другие катионы. Строго говоря, эту решетку нельзя назвать кристаллической, так как образования δ-модификации имеют аморфное строение и обладают развитой поверхностью, удельная площадь которой составляет ~300 $м^2 \cdot г^{-1}$ [15], что обусловливает их высокую реакционную способность в реакциях окисления. Кроме того, она является прекурсором для получения α- и β-модификаций MnO_2 [12–17].

Стандартный способ получения смеси оксидов четырехвалентного марганца заключается на первом этапе во взаимодействии водных растворов солей Mn^{2+} с $KMnO_4$ по уравнению (2).

Полученная реакционная масса содержит смесь модификаций (α, δ), количественный и качественный состав которой зависит от условий проведения окислительно-восстановительной реакции: концентрации, мольного соотношения исходных компонентов, pH среды, температуры и других факторов [13, 18]. В публикациях, посвященных исследованиям структуры и свойств образцов MnO_2, строго оговариваются условия синтеза, так как минимальное отклонение ведет к количественным и качественным расхождениям в результатах [17]. Коллоидная суспензия δ-MnO_2 стабильна при pH > 3, а добавление ионов калия и марганца ведет к флокуляции и осаждению MnO_2 [18, 19]. Нагревание аморфной δ-MnO_2 приводит к образованию α- и β-модификаций MnO_2 или их смеси [14].

Таким образом, уникальная способность оксида четырехвалентного марганца в зависимости от условий синтеза образовывать полиморфные модификации, обладающие различной структурой кристаллов, позволила исследователям поставить задачу о контролируемом способе получения MnO_2 с заданными свойствами [9, 20–22].

Выход декаборана зависит от используемой формы оксида марганца, хорошие результаты может дать введение в реакцию активной аморфной δ-MnO_2. За основу получения такой формы диоксида марганца был взят стандартный способ получения диоксида марганца — окислительно-восстановительная реакция между $MnSO_4$ и $KMnO_4$ [уравнение (2)], при которой образуется, как отмечалось ранее, смесь α- и δ-модификаций. Задача заключалась в поиске подходящих условий синтеза MnO_2 с преобладающим содержанием аморфной формы δ-модификации.

Было изучено два способа получения MnO_2, различающиеся порядком смешения реагентов. В первом случае в водный раствор $MnSO_4$ присыпали порошок $KMnO_4$, а во втором — водный раствор $MnSO_4$ прикапывали в водный раствор $KMnO_4$. Диоксид марганца синтезировали из расчета на 1 моль $\{HB_{11}H_{14}\}$ — 20 моль MnO_2. Количество реагентов, воды, температура и время синтеза были одинаковыми. Для сравнения синтез декаборана проводили с товарным MnO_2, относящимся к классу γ-полиморфов.

В результате эксперимента (табл. 1) было установлено, что γ-MnO_2 обладает средней активностью. Если в процессе окисления участвует диоксид марганца, приготовленный путем добавки сухого $KMnO_4$ в водный раствор $MnSO_4$, то выход $B_{10}H_{14}$ увеличивается в среднем на 25%. Выход декаборана увеличивается более чем на 50%, когда в реакции используется диоксид марганца, полученный при медленном прибавлении водного раствора сульфата марганца к водному раствору перманганата калия. Однако самые высокие результаты показал регенерированный MnO_2 (табл. 2). Выход декаборана более чем на 70% выше, чем в случае, когда в качестве окислителя использовали товарный γ-MnO_2. Регенерированный диоксид марганца получают, используя не новую порцию товарного γ-MnO_2, а отработанный на стадии окисления водный кислый раствор, содержащий $MnSO_4$ как продукт восстановления Mn^{4+} в реакции с $B_{11}H_{14}^-$, причем при многократном использовании водной фазы при любом порядке смешивания компонентов наблюдается наращивание выхода декаборана. Необходимо отметить, что целевой продукт с хорошим выходом образуется и без регенерации MnO_2 еще по крайней

Таблица 1

Данные по мольным отношениям декаборана, выделенного газа и расхода окислителя к исходной «ундекаборной кислоте» в зависимости от типа используемого MnO_2

Способ приготовления MnO_2	$B_{11}H_{14}^-$:$B_{10}H_{14}$	$B_{11}H_{14}^-$:H_2	$B_{11}H_{14}^-$:MnO_2
γ-MnO_2	1:0.45	1:1.7	1:12.5
MnO_2 (δ + α), добавка сухого $KMnO_4$ к $MnSO_4$	1:0.56	1:1.3	1:11.5
δ-MnO_2, прикапывание раствора $KMnO_4$ к $MnSO_4$	1:0.70	1:1.0	1:5.1

Таблица 2

Данные по мольным отношениям декаборана, расхода окислителя к исходной «ундекаборной кислоте» в окислительно-восстановительной реакции между «ундекаборной кислотой» и регенерированным MnO_2

№ опыта	Способ приготовления MnO_2	$\{HB_{11}H_{14}\}:MnO_2$	$B_{11}H_{14}^-:B_{10}H_{14}$
1	MnO_2 ($MnSO_4 + KMnO_4$)	1:20	1:0.59
2	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 1 + $KMnO_4$)	>1:20	1:0.64
3	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 2 + $KMnO_4$)	>1:20	1:0.72
4	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 3 + $KMnO_4$)	>1:20	1:0.77
5	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 4 + $KMnO_4$)	>1:20	1:0.72
6	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 5 без $KMnO_4$)	<1:20	1:0.76
7	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 6 без $KMnO_4$)	<1:20	1:0.66
8	MnO_2 ($KMnO_4 + MnSO_4$)	1:20	1:0.72
9	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 8 без $KMnO_4$)	<1:20	1:0.73
10	Регенерированный MnO_2 (водный раствор после окисления № 9 без $KMnO_4$)	<1:20	1:0.69
11	MnO_2 ($KMnO_4 + MnSO_4 \cdot H_2O$)	1:7	1:0.22

мере в двух последующих опытах (табл. 2, опыты № 6, 7, 9, 10). Это говорит о том, что при мольном соотношении $\{HB_{11}H_{14}\}:MnO_2 = 1:20$ в эксперименте присутствует по меньшей мере трехкратный избыток MnO_2. Попытки получить такой же выход при мольном соотношении этих реагентов 1:7 не увенчались успехом (табл. 2, опыт № 11). Следовательно, для полноты прохождения реакции окислитель должен находиться в большом избытке.

Если сравнить расход MnO_2, обладающего различной активностью (табл. 1) в реакции окисления $B_{11}H_{14}^-$, то для достижения максимально возможного выхода целевого продукта менее активного электролитического MnO_2 требуется больше (на 1 моль $B_{11}H_{14}^-$ — 12 моль γ-MnO_2), чем активного аморфного (на 1 моль $B_{11}H_{14}^-$ — 5 моль δ-MnO_2). Что касается выделившегося газа, то при возрастании активности MnO_2 объем водорода уменьшается с 2.1 для товарного γ-MnO_2 до 0.9 моль для аморфного δ-MnO_2 в расчете на 1 моль $B_{11}H_{14}^-$.

Полученные в результате эксперимента соотношения исходного $B_{11}H_{14}^-$ и конечного продукта декаборана явились основой для подбора стехиометрических коэффициентов в рассматриваемой окислительно-восстановительной реакции. Если для получения 1 моль $B_{10}H_{14}$ в случае γ-MnO_2 требуется 2.2 моль $B_{11}H_{14}^-$, то в случае δ-MnO_2 — всего 1.4 моль $B_{11}H_{14}^-$. С учетом затрат окислителя, выделившегося водорода и образовавшегося декаборана уравнения окислительно-восстановительной реакции могут выглядеть следующим образом:

для γ-MnO_2

$$2\{HB_{11}H_{14}\} + 22MnO_2 + 22H_2SO_4 \rightarrow B_{10}H_{14} + 12H_3BO_3 + 22MnSO_4 + 8H_2O + 4H_2, \quad (3)$$

для δ-MnO_2

$$\{HB_{11}H_{14}\} + MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow B_{10}H_{14} + H_3BO_3 + MnSO_4 + H_2. \quad (4)$$

Мы полагаем, что эти две реакции идут одновременно, но при использовании различных форм MnO_2 скорости реакций изменяются. Так, в присутствии активной формы δ-MnO_2 реакция (4) идет быстрее.

Если предположить, что скорость реакции (4) в 3 раза выше, чем скорость реакции (3), то суммарное уравнение реакции принимает вид (5), а вышеназванные соотношения будут выглядеть следующим образом:

$$5\{HB_{11}H_{14}\} + 25MnO_2 + 25H_2SO_4 \rightarrow 4B_{10}H_{14} + 15H_3BO_3 + 25MnSO_4 + 5H_2O + 7H_2, \quad (5)$$

$$B_{11}H_{14}^{-}:MnO_2 = 1:5,$$

$$B_{11}H_{14}^{-}:B_{10}H_{14} = 1:0.8,$$

$$B_{11}H_{14}^{-}:H_2 = 1:1.2.$$

Экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенными соотношениями.

Выводы

Ранее предложенные общие схемы получения декаборана [7, 23] путем окисления $B_{11}H_{14}^{-}$ различными неорганическими и органическими окислителями, в которых предполагалось, что для образования 1 моль $B_{10}H_{14}$ требуется либо 1, либо 2 моль $B_{11}H_{14}^{-}$, некорректны в случае использования в качестве окислителя активной формы δ-MnO_2. Полученные экспериментально соотношения исходных и конечных продуктов в окислительно-восстановительной реакции между $B_{11}H_{14}^{-}$ и MnO_2 дали возможность скорректировать ранее предложенные стехиометрические коэффициенты этой реакции. Уравнение (5) наиболее полно отображает процесс окисления $B_{11}H_{14}^{-}$ диоксидом марганца.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Волошина Нина Сергеевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0169-8389
Белов Павел Павлович,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9815-1995
Стороженко Павел Аркадьевич, д.х.н., академик РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3605-5498
Шебашова Надежда Михайловна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8507-2147
Козлова Елена Евгеньевна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2152-4087
Егорова Надежда Витальевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1548-4290
Кузнецова Марианна Геннадиевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8894-5129
Гуркова Элла Лазаревна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9493-7993

Список литературы

[1] *Nedunchezhian K., Aswath N., Thiruppathy M., Thirugnanamurthy S.* Boron neutron capture therapy — A Literature Review // J. Clinical and Diagnostic Research. 2016. V. 10. N 12. P. 1–4. https://doi.org/10.7860/JCDR/2016/19890.9024

[2] *Forsthoefel K., Sneddon L. G.* Precursor routes to group 4 metal borides, and metal boride/carbide and metal boride/nitride composites // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. N 19. P. 6043–6049. https//doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041700.54302.0d

[3] *Seyferth D. S. Rees Jr. W., Haggerty J. S.* Preparation, characterization, and pyrolysis of [–$B_{10}H_{12}$·diamine]-n polymers: A new route to boron nitride // J. Chem. Mater. 1991. V. 3. N 6. P. 1106–1116. https://doi.org/10.1021/cm00018a030

[4] Пат. РФ 2346890 (опубл. 2009). Способ получения декаборана.

[5] *Dunks G.B., Barker K., Hedaya E., Hefner C., Palmer-Ordonez K., Remec P.* A one-step synthesis of tetradecahydroundecaborate(1-) ion from sodium tetrahydroborate // J. Inorg. Chem. 1978. V. 17. N 6. P. 1514–1516. https://doi.org/10.1021/ic50184a025

[6] Pat. US 4115521 A (publ. 1978). Process for the synthesis of decaborane(14).

[7] Пат. РФ 2610773 (опубл. 2017). Способ получения декаборана.

[8] *Белов П. П., Стороженко П. А., Волошина Н. С., Кузнецова М. Г.* Получение декаборана взаимодействием ундекабората натрия с мягкими органическими окислителями // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 11. С. 1498–1503 [*Belov P. P., Storozhenko P. A., Voloshina N. S., Kuznetsova M. G.* Synthesis of decaborane by the reaction of sodium undecaborate with mild organic oxidants // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 11. P. 1804–1809. https://doi.org/10.1134/S107042721711012X].

[9] *Guan H., Xie J., Chen G., Zhu J., Wang Y.* Facile synthesis of α-MnO_2 nanorods at low temperature and their microwave absorption properties // J. Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. N 3. 1061–1068. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.005

[10] *Коротков Р. Ф., Баранчиков А. Е., Бойцова О. В., Иванов В. К.* Синтез нанокристаллических бирнессита и криптомелана методом гидротермально-ми-

кроволновой обработки // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 11. С. 1419–1424.
https://doi.org/10.7868/S0044457X15110100
[*Korotkov R. F., Baranchikov A. E., Boytsova O. V., Ivanov V. K.* Synthesis of nanocrystalline birnessite and cryptomelane by microwave hydrothermal treatment // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V 60. N 11. P. 1299–1303. https://doi.org/10.1134/S0036023615110108].

[11] *Chen L., Xu X., Song J., Zhu X., Qi Z.* Microwave assisted hydrothermal synthesis of $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ ion-sieve for lithium ion selective adsorption // J. Separation Sci. Technol. 2016. V. 51. N 5. P. 874–882. https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1117100

[12] *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

[13] *Yang Y., Huang C.* Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical behavior// J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. N 7. P. 1293–1301.
https://doi.org/10.1007/s10008-009-0938-7

[14] *Huang X., Lv D., Yue H., Attia A., Yang Y.* Controllable synthesis of α- and β-MnO_2: Cationic effect on hydrothermal crystallization // J. Nanotechnol. 2008. V. 19. N 22. P. 1–7.
https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/22/225606

[15] *Мартынова М. В.* Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях // Экологическая химия. 2012. Т. 21. № 1. С. 38–52.

[16] *Шарипов Х. Б., Япрынцев А. Д., Баранчиков А. Е., Бойцова О. В., Курзеев С. А., Иванова О. С., Борило Л. П., Гильмутдинов Ф. З., Козик В. В., Иванов В. К.* Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 2. С. 143–154.
https://doi.org/10.7868/s0044457x17020167
[*Sharipova Kh. B., Yapryntsev A. D., Baranchikov A. E., Boytsova O. V., Kurzeeva S. A., Ivanova O. S., Borilo L. P., Gil'mutdinov F. Z., Kozik V. V., Ivanov V. K.* Synthesis of manganese dioxide by homogeneous hydrolysis in the presence of melamine// Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. N 2. P. 139–149.
https://doi.org/10.1134/S0036023617020164].

[17] *Birgisson S., Saha D., Iversen B. B.* Formation mechanisms of nanocrystalline MnO_2 polymorphs under hydrothermal conditions // J. Crystal Growth & Design. 2018. V. 18. N 2. P. 827–838.
https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01304

[18] *Morgan J. J., Stumm W.* Colloid-chemical properties of manganese dioxide // J. Colloid Interface Sci. 1964. V. 19. N 4. P. 347–359.
https://doi.org/10.1016/0095-8522(64)90036-4

[19] *Коротков Р. Ф., Баранчиков А. Е., Бойцова О. В., Гольдт А. Е., Курзеев С. А., Иванов В. К.* Селективный гидротермально-микроволновой синтез различных полиморфных модификаций диоксида марганца // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 2. С. 139–144. https://doi.org/10.7868/S0044457X16020094
[*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. N 2. P. 129–134.
https://doi.org/10.1134/S0036023616020091].

[20] *Safdar M., Minh T. D., Kinnunen N., Jänis J.* Manganese oxide based catalytic micromotors: Effect of polymorphism on motion // ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2016. V. 8. N 47. P. 32624–3262.
https://doi.org/10.1021/acsami.6b12024

[21] *Safdar M., Wani O. M., Jänis J.* Manganese oxide-based chemically powered micromotors// ACS Appl. Mater. & Interfaces. 2015. V. 7. N 46. P. 25580–25585.
https://doi.org/10.1021/acsami.5b08789

[22] *Yuan Y., Wood S. M., He K., Yao W., Tompsett D., Lu J., Nie A., Islam M. S., Shahbazian-Yassar R.* Atomistic insights into the oriented attachment of tunnel-based oxide nanostructures // J. ACS Nano. 2016. V. 10. N 1. P. 539–548. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05535

[23] *Dunks G. B., Barker K., Hedaya E., Hefner C., Palmer-Ordonez K., Remec P.* Simplified synthesis of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ via ion // J. Inorg. Chem. 1981. V. 20. N 6. P.1692–1697.
https://doi.org/10.1021/ic50220a015