

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 74–86

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 74–86

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

Научная статья

УДК 541.136:544.636

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ $\text{MnO}_2$

**В. В. Чернявина<sup>✉</sup>, Я. А. Дышловая, А. Г. Бережная**

Южный федеральный университет

Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105/42

**Чернявина Валентина Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры электрохимии, [vchernyavina@yandex.ru](mailto:vchernyavina@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>

**Дышловая Ярослава Александровна**, ассистент кафедры электрохимии, [yaroslava.poiminova@gmail.com](mailto:yaroslava.poiminova@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>

**Бережная Александра Григорьевна**, доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии, [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>

**Аннотация.** Оксид марганца получали методом катодного электрохимического осаждения из растворов электролитов с добавками нитрата или сульфата натрия. Структурные характеристики и элементный состав образцов  $\text{MnO}_2$  изучали методами энергодисперсионного микронализма, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики электродов определяли методами циклической вольтамперометрии, гальваниостатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установили зависимость структурных и емкостных свойств электродов  $\text{MnO}_2$  от природы аниона в составе электролита для электрохимического осаждения. Высокие емкостные характеристики получили для образца  $\text{MnO}_2$ , осажденного из электролита с добавкой сульфата натрия. При скорости развертки 5 мВ/с его удельная емкость составила 215 Ф/г.

**Ключевые слова:** электрохимический конденсатор, водный нейтральный электролит, диоксид марганца, удельная емкость

**Благодарности.** Авторы благодарят сотрудников центров коллективного пользования научным оборудованием «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» и «Современная микроскопия» Южного федерального университета за проведение исследований структуры и элементного состава образцов.

**Для цитирования:** Чернявина В. В., Дышловая Я. А., Бережная А. Г. Влияние состава электролита катодного осаждения на морфологию и емкостные свойства пленки  $\text{MnO}_2$  // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 2. С. 74–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Influence of composition of cathodic deposition electrolyte on morphology and capacity properties of $\text{MnO}_2$ film

**V. V. Chernyavina<sup>✉</sup>, Ya. A. Dyshlovaya, A. G. Berezhnaya**

*Southern Federal University*

105/42 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia

**Valentina V. Chernyavina**, [vchernyavina@yandex.ru](mailto:vchernyavina@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>

**Yaroslava A. Dyshlovaya**, [yaroslava.poiminova@gmail.com](mailto:yaroslava.poiminova@gmail.com), <https://orcid.org/0000-0003-2227-2325>

**Alexandra G. Berezhnaya**, [berezhnaya-aleksandra@mail.ru](mailto:berezhnaya-aleksandra@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>

**Abstract.** Мanganese oxide was obtained by cathodic electrochemical deposition from the electrolyte solutions adding sodium nitrate or sulfate. The structural characteristics and the elemental composition of the  $\text{MnO}_2$  samples were studied by energy dispersive microanalysis, IR spectroscopy, and transmission electron microscopy. The electrochemical characteristics of the electrodes were determined by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge

and impedance spectroscopy in 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution. The dependence of the structural and capacitive properties of the  $\text{MnO}_2$  electrodes on the anion nature in the electrolyte for electrochemical deposition was determined. High capacitance characteristics were obtained for the  $\text{MnO}_2$  sample deposited from the electrolyte adding sodium sulfate. Its specific capacity was 215 F/g at the scanning speed of 5 mV/s.

**Keywords:** electrochemical capacitor, aqueous neutral electrolyte, manganese dioxide, specific capacity

**Acknowledgments.** The authors thank the centers for collective use of scientific equipment “Center for Research of Mineral Resources and the State of the Environment” and “Modern Microscopy” of the Southern Federal University for conducting studies of the structure and elemental composition of the samples.

**For citation:** Chernyavina V. V., Dyshlovaya Ya. A., Berezhnaya A. G. Influence of composition of cathodic deposition electrolyte on morphology and capacity properties of  $\text{MnO}_2$  film. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 74–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-2-74-86>, EDN: TGGVBC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические конденсаторы – это устройства для накопления энергии, которые обеспечивают более высокую плотность мощности по сравнению с батареями и более высокую плотность энергии по сравнению с обычными электростатическими конденсаторами. Они могут найти применение в качестве резервных или вспомогательных источников питания в электромобилях и других электронных устройствах с целью повышения мощности. В настоящее время внимание исследователей направлено на увеличение плотности энергии электрохимических конденсаторов. Поскольку плотность энергии пропорциональна удельной емкости (Ф/г) и квадрату рабочего напряжения, повышение энергопотребления может быть достигнуто за счет увеличения емкости электродных материалов и выбора электролитов. Суперконденсаторы на водных электролитах могут обеспечивать более высокую плотность мощности. Они безвредны для окружающей среды и не требуют безводной атмосферы для сборки элемента. Водные электролиты стабильны до напряжения 1.23 В. Если в устройстве использовать два электрода с различными рабочими диапазонами потенциалов и высоким перенапряжением по кислороду и водороду, можно увеличить максимальное рабочее напряжение водных электролитов [1, 2].

Оксиды переходных металлов ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ) и электропроводящие

полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен) являются псевдоемкостными электродными материалами для электрохимических конденсаторов [3]. Среди них оксид марганца имеет относительно низкую стоимость и токсичность, а также высокую теоретическую емкость (1100–1370 Ф/г) по сравнению с другими оксидами переходных металлов [4, 5].

Хотя теоретическая удельная емкость  $\text{MnO}_2$  составляет около 1370 Ф/г, следует отметить, что практическая удельная емкость составляет всего 150–250 Ф/г [5]. Небольшая практическая емкость связана с низкой электропроводностью и агрегацией частиц  $\text{MnO}_2$ . Она быстро снижается и при увеличении объема активного материала. В процессе накопления заряда может участвовать только поверхностный слой толщиной в десятки нанометров, что является основной причиной ограниченного проникновения заряда и приводит к уменьшению электрохимических характеристик устройств [6]. Использование тонких пленок  $\text{MnO}_2$  позволяет ускорить протекание окислительно-восстановительных реакций на границе раздела электролит/активный материал и увеличить электрохимическую активность  $\text{MnO}_2$ . Тонкопленочные материалы получают различными методами, такими как напыление, химическое осаждение из газовой фазы и с помощью других сложных, дорогостоящих технологий [7]. В отличие от них электрохимическое осаждение давно используется в промышленности, является простым и экологически чистым ме-

тодом получения [8]. Электрохимический метод представляет собой одностадийный способ получения электродов оксида марганца с хорошей адгезией к коллектору тока без использования связующих веществ. Данный метод открывает возможность для крупномасштабного производства.

Наноструктурированный  $\text{MnO}_2$  может быть получен катодным или анодным электрохимическим осаждением [9]. Многие исследования направлены на получение материалов  $\text{MnO}_2$  методом анодного осаждения, в результате которого степень окисления металла растет и образуются нерастворимые оксидные пленки [10–12]. Применение данного метода имеет ограничения, связанные с анодным окислением и растворением подложек. Эту проблему пытаются решить использованием метода катодного осаждения  $\text{MnO}_2$  [13, 14]. Образование оксида марганца может происходить за счёт электролиза воды или протекания других окислительно-восстановительных реакций, приводящих к увеличению pH на границе раздела электрод/электролит и дальнейшему взаимодействию гидроксильных ионов с катионами  $\text{Mn}^{2+}$  [15].

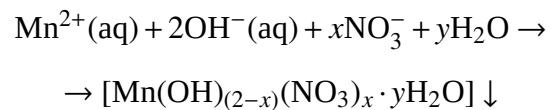
Электроосаждение  $\text{MnO}_2$  на катоде можно проводить в гальваностатическом, потенциостатическом и импульсном режимах. В работе [14] исследовали влияние режима катодного осаждения на структурные, морфологические и емкостные свойства тонких пленок  $\text{MnO}_2$ . Установили, что максимальная емкость, полученная при потенциодинамическом, потенциостатическом и гальваностатическом режимах, составила 237, 196 и 184 Ф/г соответственно.

Использование тонких плёночных электродов ограничено небольшим количеством наносимого активного материала. Получение наноструктурированных пористых плёнок оксида марганца позволяет увеличить емкостные характеристики электрода даже при небольшой массе активного материала. Поскольку псевдоемкостные свойства оксида марганца зависят от морфологии поверхности, то возникает

необходимость в дополнительном изучении и оптимизации процесса получения пленок из разных электролитов. Изменение параметров осаждения (потенциала, концентрации электролита, времени и др.) позволяет контролировать морфологию поверхности электродов и получать пористые плёнки с разными емкостными характеристиками [16].

Существует много типов  $\text{MnO}_2$ , структурные каркасы которых состоят из субъединиц октаэдра  $\text{MnO}_6$ , имеющих общие вершины и ребра. Объединение блоков  $\text{MnO}_6$  позволяет создавать одно-, двух- или трехмерные 1D, 2D или 3D-туннели. Различные структуры можно было бы описать по размеру их туннеля, определяемому числом октаэдрических субъединиц. Туннели могут быть заполнены молекулами воды или катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  [17, 18]. Емкостные свойства  $\text{MnO}_2$  будут зависеть как от его структурных характеристик, так и природы водного электролита. Размеры катиона и аниона существенно влияют на электрохимические характеристики  $\text{MnO}_2$  [18].

Несмотря на большое количество исследований материалов на основе оксида марганца, полученных методом электрохимического осаждения, остается необходимость в изучении влияния состава электролита осаждения на структуру  $\text{MnO}_2$  и его емкостные свойства. Известно о предварительном внедрении катионов в материалы при получении [19, 20]. Катодное осаждение включает в себя электрохимические и химические процессы. Анионы электролита могут влиять на формирование структуры материалов за счёт протекания химической реакции, которая сопровождается их интеркаляцией в гидроксидную структуру [21]:



Целью данной работы являлось исследование зависимости структуры и емкост-

ных характеристик плёнок оксида марганца, полученных методом катодного осаждения из электролитов разного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид марганца получали методом катодного осаждения на никелевые электроды. Электрохимическое осаждение проводили при потенциале  $-1.0$  В из растворов:

№ варианта	Концентрация солей, М		
	MnSO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I	0.02	0.1	—
II	0.02	—	0.05
III	0.01	0.05	—
IV	0.04	0.2	—

Время осаждения составляло 15–90 мин. Массу материала MnO<sub>2</sub> определяли гравиметрическим методом.

Средние массы образцов, полученных из электролитов I, III и IV при времени электрохимического осаждения 30 мин, составляли  $0.00022 \pm 0.00002$ ,  $0.00020 \pm 0.000017$  и  $0.00021 \pm 0.000019$  граммов соответственно. Для MnO<sub>2</sub>, осажденного из раствора II в течение 30 мин, средняя масса равна  $0.00022 \pm 0.00002$  грамма.

Исследование элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микронализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки TescanG2 BioTwin (США).

Регистрация ИК-спектров осуществлялась на спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker, США) в геометрии ATR (Attenuated total reflectance) с использованием DTGS-детектора и приставки Bruker Platinum ATR. Спектры получены в диапазоне от 4000 до 200 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и 64 сканированиями, образец сравнения – воздух.

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния проводили с использованием микроскопа/спектрометра EnSpectr

R532 (Enhanced Spectrometry Inc., Meridian, США), оборудованного лазером с длиной волны 532 нм. Использовали объектив  $\times 20$ , время экспозиции 2000 (в мс) и количество повторных измерений 25 (раз). Рамановский сдвиг измеряли в интервале 4100–150 см<sup>-1</sup> с шагом 2.77 см<sup>-1</sup>. Обработку осуществляли с помощью программы Origin 9.0 (OriginLab Corporation, США).

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостато-гальваностате «P-40X» (Electrochemical Instruments, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 0.5 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

По цикловольтамперограммам рассчитывали удельную емкость:

$$C_{уд} = \frac{1}{mv(E_k - E_h)} \int_{E_h}^{E_k} I(E) dE,$$

где  $m$  – масса электрода,  $v$  – скорость развертки потенциала,  $I(E)$  – ток,  $E_h$  и  $E_k$  – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле

$$C_{уд} = \frac{I\Delta\tau}{\Delta Em},$$

где  $I$ ,  $\Delta\tau$ ,  $\Delta E$  – ток, время заряда/разряда, и интервал напряжений соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами в интервале частот от 50 МГц до 500 кГц при потенциале 0 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение параметров электрохимического осаждения позволяет контролировать морфологию и микроструктуру поверхности материалов. В связи с этим на первом

этапе исследовали емкостные свойства образцов  $\text{MnO}_2$ , полученных из электролитов I, III и IV в зависимости от времени электроосаждения.

В таблице приведены значения удельной емкости электродов из оксида марганца, рассчитанные по результатам метода циклической вольтамперометрии. Были исследованы емкостные свойства электродов  $\text{MnO}_2$ , полученные при потенциале осаждения  $E = -1.0$  В и времени 15, 30, 60 и 90 мин из электролитов I, III и IV. Циклические кривые снимали в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Результаты электрохимических исследований показывают, что электроды  $\text{MnO}_2$ , полученные при времени электроосаждения  $\tau = 30$  мин из раствора I имеют самые высокие емкостные характеристики. Возможно, при  $\tau > 30$  мин образуются более плотные слои диоксида марганца, что приводит к возникновению диффузионных ограничений и уменьшению удельной емкости электродов, полученных при электроосаждении из всех электролитов.

На рис. 1 представлены вольтамперные кривые, снятые при скорости развертки 10 мВ/с для образцов, осажденных из растворов I, III и IV и времени 30 мин.

Удельная емкость  $C_{\text{уд}}$  (Ф/г) электродов, полученных из электролитов I, III и IV при  $E = -1.0$  В и  $\tau$  (мин) в зависимости  $v$ , мВ/с (погрешность значений удельной емкости составляет  $\pm 10\%$ )

Table. The specific capacitance (F/g) of the electrodes obtained from electrolytes I, III and IV at  $E = -1.0$  V and  $\tau$  (min) as a function of  $v$ , mV/s (the error in the specific capacity values being  $\pm 10\%$ )

$\tau$ , мин	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) при скорости развертки потенциала, $v$ , мВ/с				
	5	10	25	50	100
<b>III – 0.01 M <math>\text{MnSO}_4</math> + 0.05 M <math>\text{NaNO}_3</math></b>					
30	137	121	102	92	80
60	107	95	84	77	66
90	85	74	64	57	50
<b>I – 0.02 M <math>\text{MnSO}_4</math> + 0.1 M <math>\text{NaNO}_3</math></b>					
15	83	71	57	46	42
30	156	124	99	85	78
45	127	107	89	77	66
<b>IV – 0.04 M <math>\text{MnSO}_4</math> + 0.2 M <math>\text{NaNO}_3</math></b>					
15	87	71	59	51	42
30	68	45	33	30	23

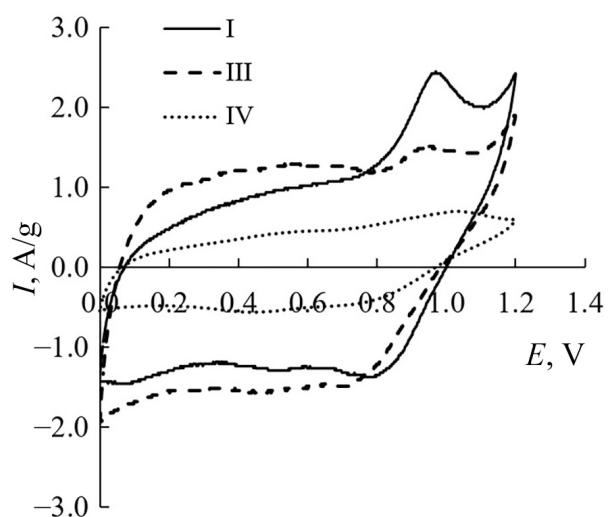


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, снятые при  $v = 10$  мВ/с в 0.5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для пленочных электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных на Ni электроде в растворах I, III и IV при  $E = -1.0$  В и времени 30 мин

Fig. 1. Cyclic current voltage curves taken at  $v = 10$  mV/s in 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  for  $\text{MnO}_2$  film electrodes obtained on the Ni electrode in solutions I, III, and IV at  $E = -1.0$  V and the time of 30 minutes

На кривой для пленки  $\text{MnO}_2$ , полученной из раствора I, наблюдается интенсивный пик, связанный с протеканием фарадеевских реакций, что может свидетельствовать о формировании структуры, оптималь-

ной для внедрения катионов натрия. Вид кривых для образцов, полученных из растворов III и IV, свидетельствует о накоплении заряда преимущественно за счет поверхностных процессов.

Таким образом, опытным путём установили параметры осаждения для получения образцов  $\text{MnO}_2$  с равномерными осадками и высокими емкостными свойствами. В дальнейшем проводили осаждение  $\text{MnO}_2$  при  $E = -1.0$  В и  $\tau = 30$  мин из растворов I, II и подробно исследовали его свойства.

Для уточнения механизма роста плёнок снимали циклические кривые на Ni подложке в диапазоне от 0 до  $-1.2$  В при скорости 5 мВ/с в растворах I – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.1M  $\text{NaNO}_3$  и II – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 2).

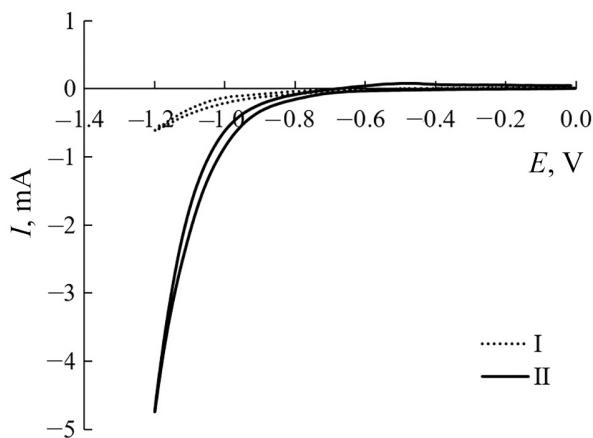
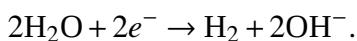


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные на Ni электроде в растворах I – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.1M  $\text{NaNO}_3$  и II – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при скорости развёртки 5 мВ/с

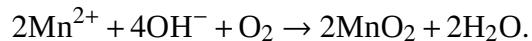
Fig. 2. Cyclic current voltage curves obtained on the Ni electrode in the solutions of I – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.1M  $\text{NaNO}_3$  and II – 0.02M  $\text{MnSO}_4$  + 0.05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at the sweep rate of 5 mV/s

Значительный рост катодного тока при  $E < -1.0$  В связан с протеканием реакции



Процесс получения пленки оксида марганца включает электрохимическую и химическую стадии. При протекании электрического тока через электролит, содержащий  $\text{MnSO}_4$ , водород из молекул

воды восстанавливается на электроде, что сопровождается образованием гидроксид-ионов у его поверхности. Образование  $\text{OH}^-$  приводит к росту pH в прикатодном пространстве и осаждению  $\text{MnO}_2$  на поверхности электрода по уравнению реакции



Выделение водорода способствует формированию мезопористой структуры оксида марганца [22].

Зависимость плотности тока от времени при  $E = -1.0$  В в процессе электрохимического осаждения плёнки диоксида марганца показана на рис. 3.

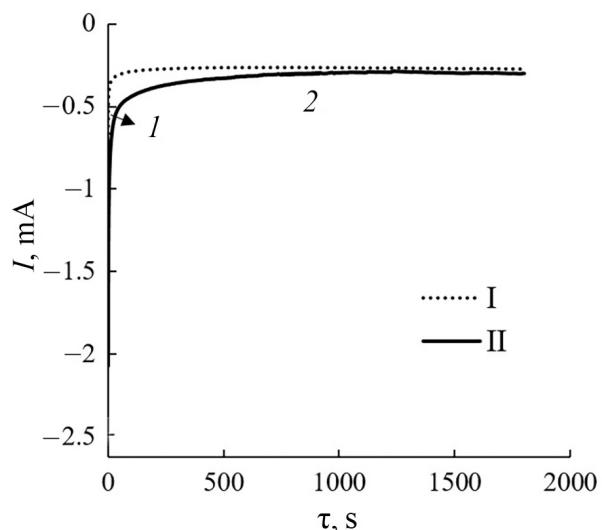


Рис. 3. Зависимости плотности тока от  $\tau$ , полученные при  $E = -1.0$  В в процессе электрохимического осаждения  $\text{MnO}_2$  из растворов I и II

Fig. 3. The dependences of the current density on  $\tau$ , obtained at  $E = -1.0$  V during the electrochemical deposition of  $\text{MnO}_2$  from solutions I and II

Переходные процессы состоят из двух характерных областей. Ток существенно уменьшается со временем в области 1, в которой происходит процесс переноса электрона. В области 2 наблюдается постоянный ток вследствие роста кристаллов  $\text{MnO}_2$  [23, 24].

Образцы  $\text{MnO}_2$  исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. На рис. 4, а показаны

ИК-спектры плёнок  $\text{MnO}_2$  в широком диапазоне волновых чисел 0–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Широкие полосы, составляющая около 3324 и 3366  $\text{cm}^{-1}$ , полученные для плёнок  $\text{MnO}_2$  из растворов I и II соответственно, обусловлены колебаниями при растяжении О-Н. Положение пиков при 1633, 1423 и 1110  $\text{cm}^{-1}$  соответствует изгибным колебаниям О-Н в сочетании с атомами марганца (рис. 4, а) [25, 26]. Пики, расположенные около 517 и 487  $\text{cm}^{-1}$  для плёнок  $\text{MnO}_2$  из растворов I и II соответственно, относятся к колебаниям Mn-O в октаэдрических единицах  $\text{MnO}_6$  [26, 27].

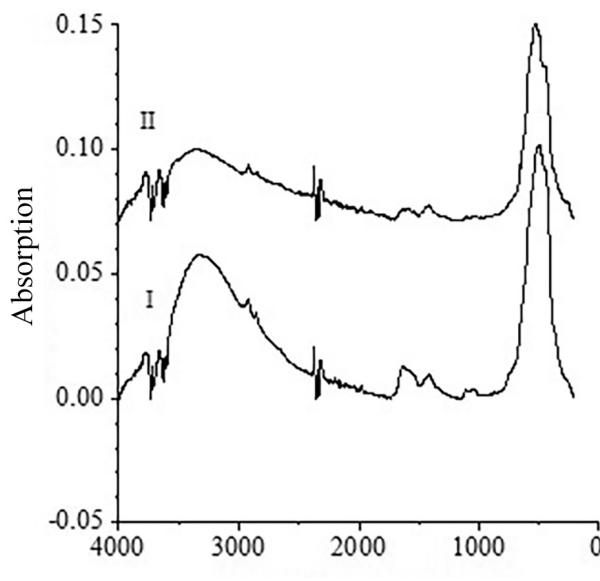
Три основных рамановских пика  $\text{MnO}_2$  наблюдаются при 501, 583, 638  $\text{cm}^{-1}$  и 507, 554, 638  $\text{cm}^{-1}$  для плёнок  $\text{MnO}_2$ , полученных из растворов I и II соответственно (рис. 4, б). Пики при 638  $\text{cm}^{-1}$  и 501–507  $\text{cm}^{-1}$  связаны с симметричными растягивающими колебаниями Mn-O в  $\text{MnO}_6$ . Положение пиков при 554–583  $\text{cm}^{-1}$  обычно объясняется колебаниями

растяжения Mn-O в базисной плоскости листвов  $\text{MnO}_6$  [28].

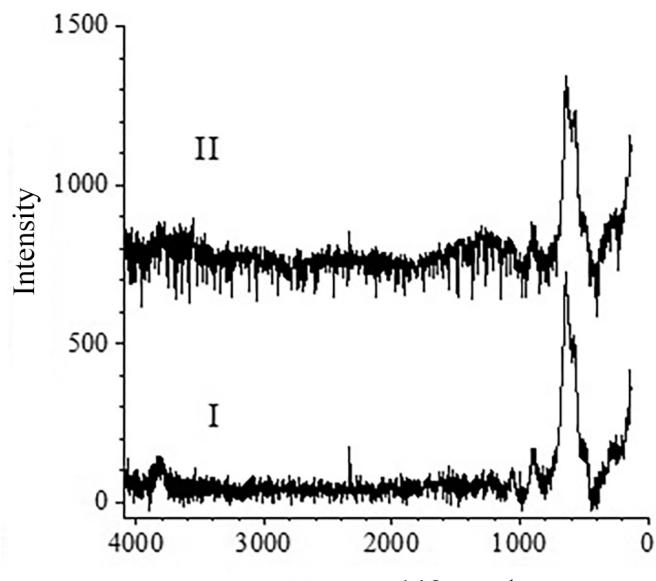
Для изучения элементного состава проводили EDX исследование поверхности. Спектры EDX показывают присутствие элементов Mn, Na, Ni, O на поверхности электродов (рис. 5).

Результаты ПЭМ исследования показали, что образцы  $\text{MnO}_2$  представляют собой совокупность частиц, близких к сферической форме (рис. 6). Пленка диоксида марганца, осаждённая из раствора I, состоит из наночастиц с размерами 13–35 нм, которые при срастании образуют мезопористую структуру. Доля частиц с размерами 13–18, 18–22 и 22–35 нм составляет 25, 55 и 20% соответственно (рис. 6 (I)). Образец оксида марганца, осаждённый из раствора II, представляет собой частицы, близкие к сферической форме с размерами около 250–280 нм (рис. 6 (II)).

На рис. 7, а показаны циклические вольтамперограммы для электродов  $\text{MnO}_2$  при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с.



a/a



6/b

Рис. 4. Спектры пленок оксида марганца, полученных из электролита I и II: а – инфракрасные спектры, б – спектры комбинационного рассеяния

Fig. 4. Spectra of manganese oxide films obtained from electrolyte I and II: a – infrared spectra, b – Raman spectra

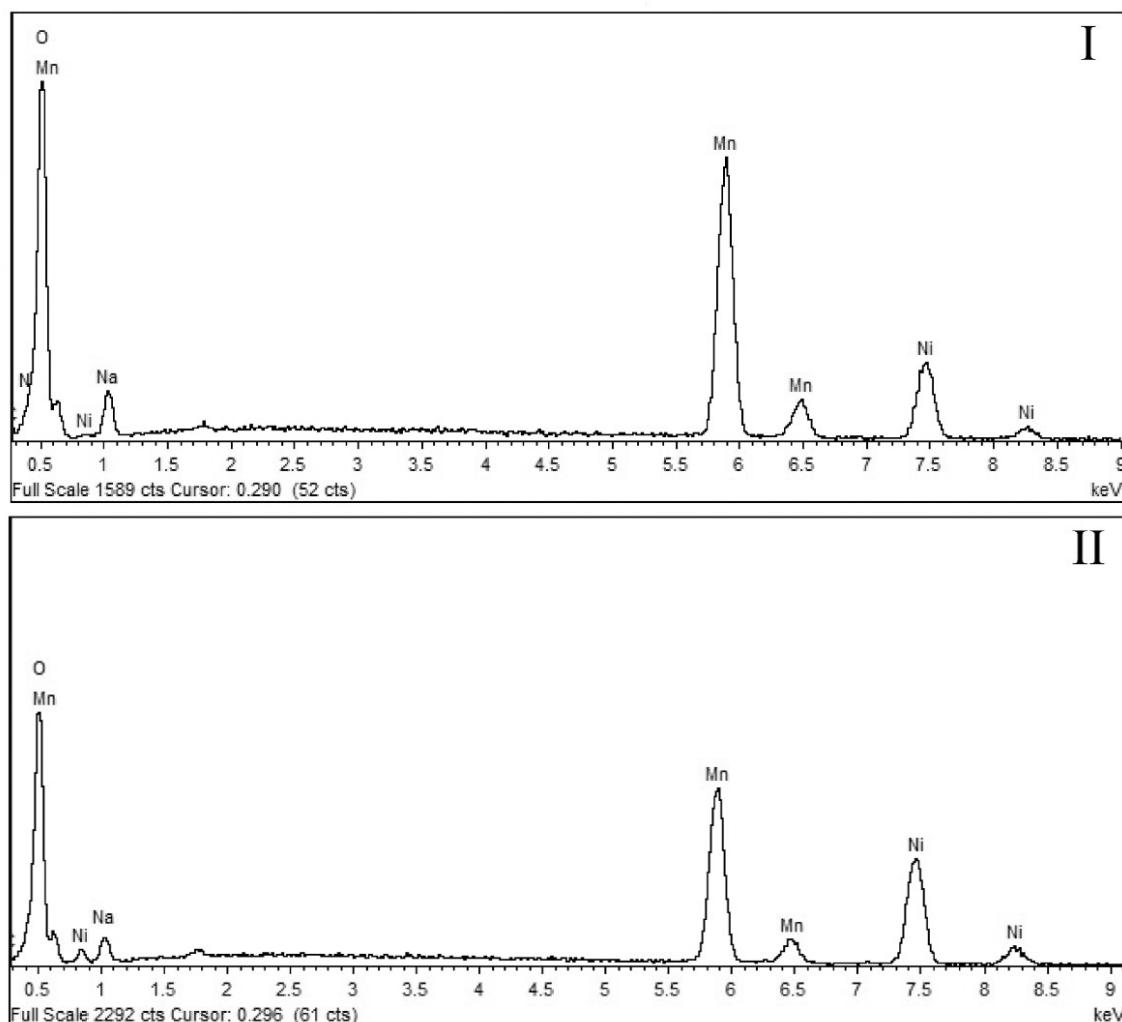


Рис. 5. EDX спектры электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных электроосаждением из растворов I и II  
Fig. 5. EDX spectra of the  $\text{MnO}_2$  electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II

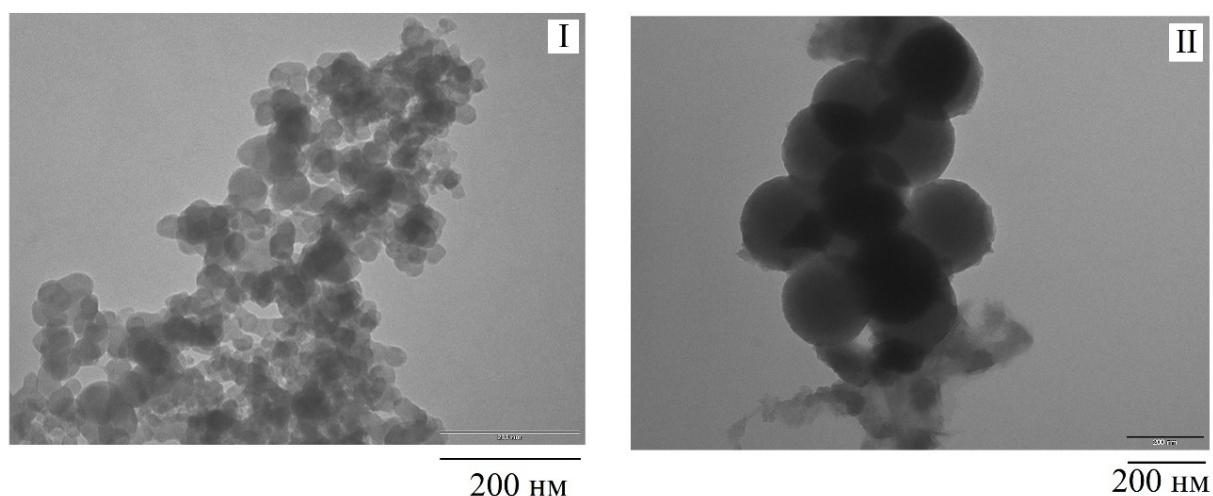
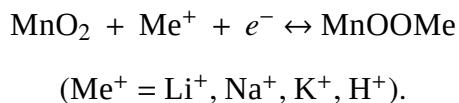


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных электроосаждением из растворов I и II  
Fig. 6. TEM-micrographs of the  $\text{MnO}_2$  electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II

На кривых наблюдаются окислительно-восстановительные пики, связанные с протеканием электрохимического процесса по уравнению (рис. 7, a) [29, 30]



Для оксида марганца, полученного из растворов I и II, значения удельной емкости при  $v = 5 \text{ мВ/с}$  равны 156 и 215  $\text{Ф/г}$  соответственно. При увеличении скорости развертки значения  $C_{\text{уд}}$  уменьшаются для всех образцов, что связано с диффузионными ограничениями. При  $v = 100 \text{ мВ/с}$  удельная емкость для  $\text{MnO}_2$ , осажденного из растворов I и II, составляет 78 и 114  $\text{Ф/г}$  соответственно. Разница в значениях удельной емкости обусловлена различной морфологией и структурой материалов. По всей видимости, в процессе электрохимического осаждения из раствора II с добавкой сульфата натрия образуется оксид марганца с пористой структурой, оптимальной для внедрения катионов натрия в ходе накопления заряда. Анализ результатов метода ПЭМ по-

казал существенные отличия в размерах частиц исследуемых образцов  $\text{MnO}_2$ .

При электроосаждении оксида марганца из раствора I образуется более плотная мезопористая структура с меньшим размером наночастиц по сравнению с частицами, образующимися в процессе получения  $\text{MnO}_2$  из раствора II с добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Это ограничивает проникновение катионов  $\text{Na}^+$  в материал электрода, поэтому накопление заряда происходит в основном за счёт протекания поверхностных электрохимических процессов.

Кинетические параметры плёнки анализируются путём определения значений  $b$  по формуле [31]

$$i = av^b,$$

где  $i_{\text{ср}}$  – средний удельный ток ( $\text{А/г}$ ),  $v$  – скорость развертки потенциала,  $a$  и  $b$  – переменные значения. Для определения  $b$  данное уравнение приводим к линейному виду:

$$\log i = \log a + b \log v.$$

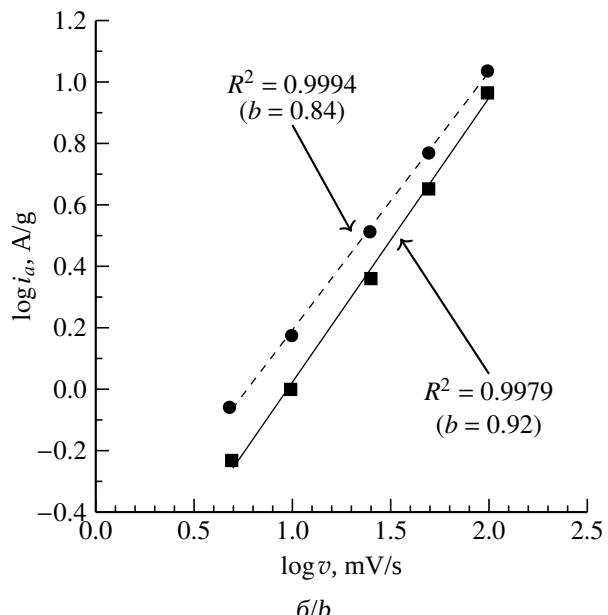
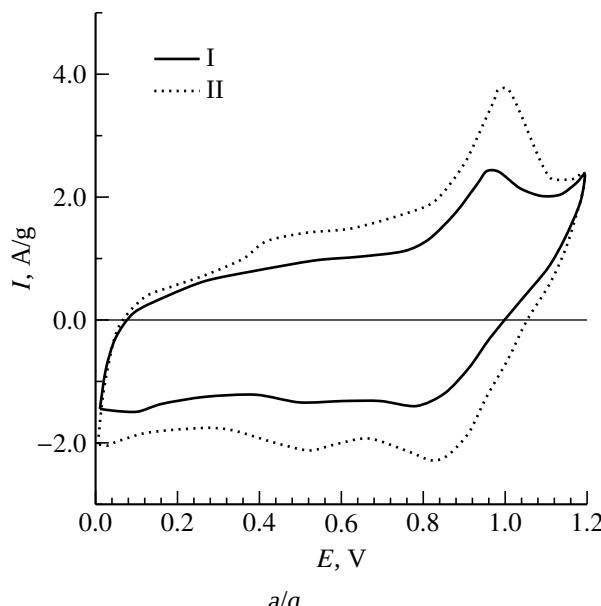


Рис. 7. Циклические вольтамперные кривые, снятые при  $v = 5 \text{ мВ/с}$  в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a) и зависимости  $\log i_a$  от  $\log v$  для пленочных электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных из растворов I и II (б)

Fig. 7. Cyclic current voltage curves taken at  $v = 5 \text{ mV/s}$  in 0.5 M solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a) and the dependence of  $\log i_a$  on  $\log v$  for the  $\text{MnO}_2$  film electrodes obtained from solutions I and II (b)

Если  $b = 0.5$ , то механизм накопления заряда контролируется диффузией и активный материал можно характеризовать как электрод аккумуляторного типа. В случае  $b = 1$  для материала характерно псевдоемкостное поведение, связанное с протеканием фарадеевских реакций на поверхности электрода. Значения  $b$  между 0.5 и 1 указывают на смешанный механизм накопления заряда.

Зависимость логарифма средних значений анодного тока от логарифма скорости развертки потенциала представлена на рис. 7, б. Видно, что в диапазоне скоростей развертки от 5 до 100 мВ/с наклоны зависимости  $\log i_a$  от  $\log v$  находятся в пределах  $0.5 < b < 1$  и близки к 1. Для образцов, полученных из растворов I и II, значения  $b$  составляют 0.92 и 0.84, что указывает на смешанный механизм накопления заряда с преимущественным емкостным вкладом (см. рис. 7, б). Меньшее значение  $b$  для  $\text{MnO}_2$ , осажденного из раствора II, может свидетельствовать о лучшем проникновении катионов  $\text{Na}^+$  в материал электрода и большем диффузионном вкладе в накоплении заряда по сравнению с  $\text{MnO}_2$ , полученным из раствора I.

Для количественной оценки емкостного и фарадеевского вкладов в общую емкость использовали уравнение

$$i_a(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – емкостная и фарадеевская константы. Данные константы находят, построив зависимости  $i_a \cdot v^{1/2}$  от  $v^{1/2}$  [32] (рис. 8, а). При низкой скорости развертки  $v = 5 \text{ мВ/с}$  для образца, полученного из раствора I с добавкой  $\text{NaNO}_3$ , преобладает емкостный вклад (79%) (рис. 8, б). С увеличением скорости развертки до 100 мВ/с доля емкостного вклада у этого материала увеличивается до 95%. Для  $\text{MnO}_2$ , полученного из раствора II с добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , при  $v = 5 \text{ мВ/с}$  емкостный вклад составляет 51%. Эти результаты подтверждают вышеупомянутые данные. Большее значение доли фарадеевского вклада 49% при

$v = 5 \text{ мВ/с}$  для электрода, полученного из раствора II, по сравнению с другим образцом  $\text{MnO}_2$ , свидетельствует о большей проникающей способности ионов в материал электрода (рис. 8 б).

Гальваностатические кривые заряда-разряда для электродов  $\text{MnO}_2$  при токе заряда-разряда 1 мА представлены на рис. 9, а.

Симметричность кривых указывает на хорошую электрохимическую обратимость процесса заряда-разряда. Удельная емкость, рассчитанная по результатам гальваностатического метода заряда-разряда для электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных из растворов I и II при токе  $I = 0.1 \text{ мА}$  составляет 180 и 149 Ф/г. С ростом тока заряда-разряда  $C_{\text{уд}}$  уменьшалась для всех образцов 2. При  $I = 1 \text{ мА}$  удельная емкость для  $\text{MnO}_2$ , полученного из растворов I и II, составляла 92 и 110 Ф/г соответственно.

Графики Найквиста для электродов  $\text{MnO}_2$  представлены на рис. 9, б. Все измеренные спектры импеданса состоят из полукруга в области средних и высоких частот и линейной области при низких частотах. Линия в области низких частот для  $\text{MnO}_2$ , полученного из раствора II с добавкой сульфата натрия, практически вертикальна, что свидетельствует о хорошем емкостном поведении материала.

Экспериментальные данные обрабатывали при помощи эквивалентной схемы, которая включает СРЕ1 – элемент постоянного сдвига фаз, эквивалентное последовательное сопротивление электролита  $R_1$ , сопротивление переноса заряда  $R_2$ , сопротивление Варбурга  $W$  (рис. 9, б).

Для плёнок  $\text{MnO}_2$  получено одинаковое значение  $R_1 = 146.9 \text{ Ом}$ . Сопротивление переноса заряда  $R_2$  для  $\text{MnO}_2$ , осажденного из растворов I и II, составляет 23.4 и 9.1 Ом. Меньшее значение  $R_2$  свидетельствует о быстром переносе заряда на границе раздела материал электрода/электролит и протекании электрохимического процесса с наибольшей скоростью.

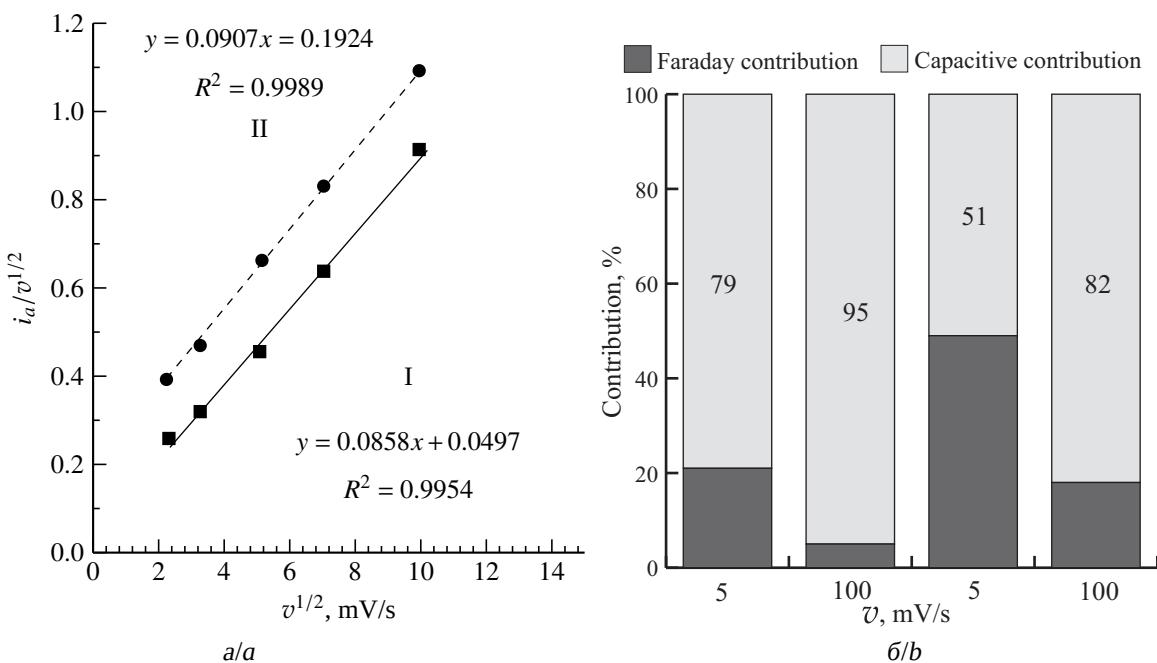


Рис. 8. Зависимость  $v^{1/2}$  от  $i_a \cdot v^{-1/2}$  для анализа ЦВА по методу [32] (а) и изменение емкостного и фарадеевского вклада при  $v = 5$  мВ/с и  $v = 100$  мВ/с для пленочных электродов  $\text{MnO}_2$ , полученных электроосаждением из растворов I и II (б)

Fig. 8. The dependence of  $v^{1/2}$  on  $i_a \cdot v^{-1/2}$  for the CV analysis according to the method [32] (a) and the change in the capacitive and faraday contributions at  $v = 5$  mV/s and  $v = 100$  mV/s for  $\text{MnO}_2$  film electrodes obtained by electrodeposition from solutions I and II (b)

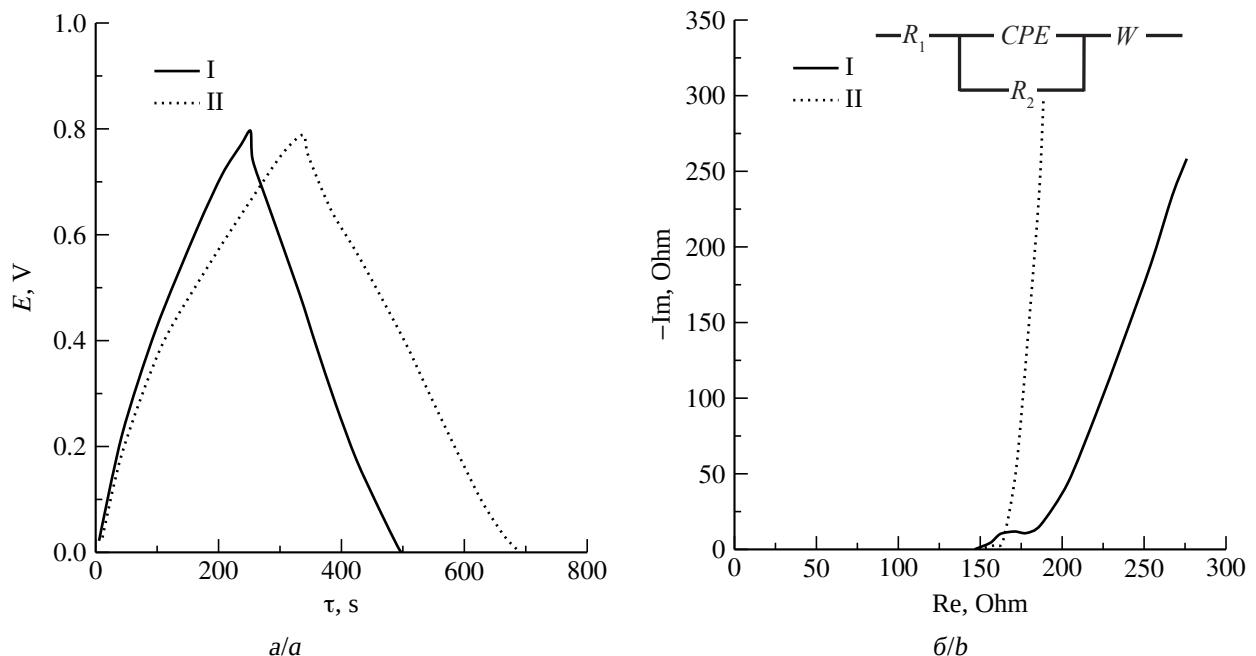


Рис. 9. Гальваностатические заряд-разрядные кривые ( $I_{3/p} = 0.1$  мА) (а) и спектры импеданса для электродов  $\text{MnO}_2$  (полученных из раствора I и II) (б), снятые в 0.5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Fig. 9. Galvanostatic charge-discharge curves ( $I_{\text{charge}/\text{discharge}} = 0.1$  mA) (a) and impedance spectra for  $\text{MnO}_2$  electrodes (obtained from solution I and II) (b) taken in 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

## ВЫВОДЫ

1. Структурные и емкостные свойства электродов  $MnO_2$  зависят от природы аниона в составе электролита для электрохимического осаждения.

2. Введение нитрата натрия в раствор осаждения способствует образованию плотной мезопористой структуры  $MnO_2$  с размером наночастиц 13–35 нм, которая ограничивает проникновение катионов в материал.

3. В растворе с добавкой сульфата натрия формируется пористая структура ок-

сида марганца, более доступная для внедрения катиона  $Na^+$  по сравнению с электролитом, содержащим нитрат натрия.

4. При небольших скоростях развертки потенциала диффузионный вклад в накопление заряда выше у электрода, осажденного из электролита с добавкой сульфата натрия.

5. Значения удельной емкости электродов из оксида марганца, осажденных из электролитов с добавками нитрата и сульфата натрия, при  $v = 5$  мВ/с равны 156 и 215 Ф/г соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.
2. Wang G., Fu L., Zhao N., Yang L., Wu Y., Wu H. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery with Good Cycling Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, pp. 295–297. <https://doi.org/10.1002/anie.200603699>
3. Tran C. C. H., Santos-Peña J., Damas C. Electrodeposited manganese oxide supercapacitor microelectrodes with enhanced performance in neutral aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 335. art. 135564. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135564>
4. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge Storage Mechanism of  $MnO_2$  Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, pp. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
5. Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, no. 3, pp. 1697–1721. <https://doi.org/10.1039/C0CS00127A>
6. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, no. 2, pp. 797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
7. Beidaghi M., Gogotsi Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: Recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 867–884. <https://doi.org/10.1039/C3EE43526A>
8. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 9, pp. 2664–2668. <https://doi.org/10.1021/nl800925j>
9. Therese G. H. A., Kamath P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no. 5, pp. 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>
10. Babakhani B., Ivey D. G. Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 2009, vol. 195, no. 7, pp. 2110–2117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.045>
11. Chou S., Cheng F., Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\gamma$ - $MnO_2$  films. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, iss. 1, pp. 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.033>
12. Hu C.-C., Tsou T.-W. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition. *Electrochim. Commun.*, 2002, vol. 4, pp. 105–109. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00285-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00285-5)
13. Yousefi T., Golikand A. N., Hossein Mashhadizadeh M., Aghazadeh M. Facile synthesis of  $\alpha$ - $MnO_2$  one-dimensional (1D) nanostructure and energy storage ability studies. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 190, pp. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.062>
14. Dubal D. P., Dhawale D. S., Gujar T. P., Lokhande C. D. Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of  $MnO_2$  thin films. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 8, pp. 3378–3382. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.028>
15. Therese G. H. A., Kamath P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no. 5, pp. 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>
16. Lei Y., Daffos B., Taberna P. L., Simon P., Favier F.  $MnO_2$ -coated Ni nanorods: Enhanced high rate behavior in pseudo-capacitive supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, iss. 25, pp. 7454–7459. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.012>

17. Brousse T., Toupin M., Dugas R., Athouël L., Crosnier O., Bélanger D. Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, no. 1, pp. A2171–A2180. <https://doi.org/10.1149/1.2352197>
18. Coustan L., Lannelongue P., Arcidiacono P., Favier F. Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 206, pp. 479–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.212>
19. Radhiyah A. A., Izan Izwan M., Baiju V., Kwok Feng C., Jamil I., Jose R. Doubling of electrochemical parameters via the pre-intercalation of Na<sup>+</sup> in layered MnO<sub>2</sub> nanoflakes compared to  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 13, pp. 9667–9673. <https://doi.org/10.1039/c4ra15536j>
20. Chen P.-Y., Adomkevicius A., Lu Y.-T., Lin S.-C., Tu Y.-H., Hu C.-C. The Ultrahigh-Rate Performance of Alkali Ion-Pre-Intercalated Manganese Oxides in Aqueous Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, vol. 166, no. 10, pp. A1875–A1883. <https://doi.org/10.1149/2.0631910jes>
21. Aghazadeh M., Hosseiniard M., Sabour B., Dalvand S. Pulse electrochemical synthesis of capsule-like nanostructures of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and investigation of their capacitive performance. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 287, pp. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.114>
22. Li G.-R., Feng Z.-P., Ou Y.-N., Wu D., Fu R., Tong Y.-X. Mesoporous MnO<sub>2</sub>/Carbon Aerogel Composites as Promising Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 4, pp. 2209–2213. <https://doi.org/10.1021/la903947c>
23. Devaraj S., Munichandraiah N. The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 During Electrochemical Deposition of MnO<sub>2</sub> on Its Capacitance Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 1, pp. 901–909. <https://doi.org/10.1149/1.2759618>
24. Lefebvre M. C., Conway B. E. Nucleation and Morphologies in the Process of Electrococrystallization of Aluminium on Smooth Gold and Glassy-Carbon Substrates. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 480, pp. 46–58. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00444-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00444-1)
25. Julien C. M., Massot M., Poinsignon C. Lattice Vibrations of Manganese Oxides – Part 1. Periodic Structures. *Spectrochimica Acta Part: A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 689–700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
26. Dubal D. P., Kim W. B., Lokhande C. D. Surfactant Assisted Electrodeposition of MnO<sub>2</sub> Thin Films: Improved Supercapacitive Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 41, pp. 10050–10054. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.029>
27. Aghazadeh M., Asadi M., Maragheh M. G., Ganjali M. R., Norouzi P., Faridbod F. Facile preparation of MnO<sub>2</sub> nanorods and evaluation of their supercapacitive characteristics. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 364, pp. 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.227>
28. Nam K.-W., Kim K.-B. Manganese Oxide Film Electrodes Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, vol. 153, no. 1, pp. 81–88. <https://doi.org/10.1149/1.2131821>
29. Kuo S. L., Wu N. L. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. 1317–1324. <https://doi.org/10.1149/1.2197667>
30. Ragupathy P., Vasan H. N., Munichandraiah N. Synthesis and Characterization of Nano-MnO<sub>2</sub> for Electrochemical Supercapacitor Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. 34–40. <https://doi.org/10.1149/1.2800163>
31. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-Rate Electrochemical Energy Storage Through Li<sup>+</sup> Intercalation Pseudocapacitance. *Nature Materials*, 2013, vol. 12, no. 6, pp. 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
32. Mahdi F., Javanbakht M., Shahrokhian S. In-situ pulse electrodeposition of manganese dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite for high-energy supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 2022, vol. 46, art. 103802. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103802>

Поступила в редакцию 05.02.2025; одобрена после рецензирования 31.03.2025;  
принята к публикации 09.06.2025; опубликована 30.06.2025  
The article was submitted 05.02.2025; approved after reviewing 31.03.2025;  
accepted for publication 09.06.2025; published 30.06.2025