

УДК 620.193.43

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ И АДсорбЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ ИОНОВ $Mn(VII)$

© 2023 г. В. А. Дорогова^а, Л. А. Елшина^{а, *}, В. И. Прякина^б^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 28.05.2023 г.

Исследована восстановительная и адсорбционная способность иерархически структурированных углеродных пленок, синтезированных из глюкозы на расплавленном магниевом катализаторе под слоем расплавленных солей и термически восстановленного оксида графена при их взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной среде при комнатной температуре. Полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии данные показывают, что весь адсорбированный на поверхности углеродных наноматериалов марганец находится в восстановленном виде — большая часть в виде ионов четырехвалентного марганца, а порядка 20% — в виде ионов трехвалентного марганца, что делает образованные углеродно-оксидные композиты перспективными материалами в качестве катодов химических источников тока. Самую низкую адсорбционную активность продемонстрировал термически восстановленный оксид графена. Иерархически структурированные углеродные пленки позволяют адсорбировать до 100 мас. % исходного марганца в нейтральных средах, что много выше по сравнению со всеми известными коммерческими адсорбентами.

Ключевые слова: расплавленные соли, иерархически структурированная углеродная пленка, термически восстановленный оксид графена, адсорбция, фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0235010623050031, **EDN:** UQGGSY

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение грунтовых вод ионами тяжелых металлов, таких как Mn^{7+} , Cr^{6+} , As^{5+} , Pb^{2+} и других является большой проблемой в регионах с ограниченным доступом к чистой питьевой воде. В последнее время проведены многочисленные исследования по поиску возможных адсорбентов, которые позволят удалять из природной среды ионы тяжелых металлов, в том числе, по удалению высоко канцерогенного и мутагенного семивалентного марганца.

В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и, как известно, являются токсичными или канцерогенными [1].

Предельно-допустимая концентрация ионов $Mn(VII)$ для водных объектов коммунально-бытового водопользования составляет 0.1 мг/дм³, для объектов рыбохозяйственного водопользования этот же показатель составляет 0.01 мг/дм³. Класс опасно-

сти Mn(VII) – 3 [2]. Воздействие марганца на человека проявляется в виде постоянной сонливости, ухудшении памяти, повышенной утомляемости. Марганец является политропным ядом, который оказывает вредное воздействие на работу легких, сердечно-сосудистой системы, может вызвать аллергический или мутагенный эффект. Отрицательное влияние марганца, в первую очередь, сказывается на функционировании центральной нервной системы. Марганец (Mn) и его соединения вызывали проблемы со вкусом и запахом воды и токсичность для водных обитателей. Биосорбция и накопление Mn вызывали у человека паркинсонизм [3].

Для очистки сточных вод от Mn(VII) можно использовать различные восстановители и адсорбенты, которые позволят восстанавливать Mn(VII) в MnO_2 или Mn^{2+} в зависимости от кислотности среды, и адсорбировать восстановленную форму марганца на своей поверхности. В качестве перспективных восстановителей и адсорбентов ионов семивалентного марганца предлагается использование как природных адсорбентов, таких как альгинат кальция [4], Mesoporous silica [5], так и функциональных гибридных наноматериалов на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде sp^2 -гибридизированного углерода – графена (G), оксида графена (GO) или восстановленного оксида графена (rGO), а также углеродных нанотрубок (CNT)), обладающих высокой удельной поверхностью и высокими адсорбционными свойствами [6]. Одновременно с очисткой загрязненных вод в настоящее время осуществляют синтез гибридного композиционного материала на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [7–11].

Исследованные нами углеродные наноматериалы являются эффективными при очистке вод от ионов семивалентного марганца, как было показано ранее [12]. Продуктами взаимодействия углеродных наноматериалов с раствором перманганата в нейтральной среде могут быть либо диоксид марганца (при использовании графена), либо марганцевая шпинель (при использовании ИСУП).

Однако, в нашей предыдущей работе не было исследовано валентное состояние восстанавливающихся ионов марганца. Это очень важно, т.к. при использовании углеродно-оксидных композитов в качестве катодных материалов наличие в составе диоксида марганца или марганцевой шпинели ионов с разной степенью окисления значительно улучшает электрохимические характеристики катода химических источников тока [13].

Целью настоящего исследования является сравнительное исследование процессов восстановления и адсорбции ионов семивалентного марганца на поверхности термически восстановленного оксида графена (ТВОГ) и иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического магния при температуре 750°C. В качестве расплавленной солевой ванны использовалась смесь хлоридов и фторидов щелочных металлов и алюминия с температурой плавления ниже 700°C. Подробно синтез описан в наших предыдущих работах [14].

Предварительно переплавленные соли размалывали и тщательно перемешивали с порошком глюкозы, содержание которой в смеси не превышало 10 мас. %. Солевою смесь с органическим прекурсором и магнием выдерживали при рабочей температуре 700 или 750°C в течение от 1 до 2 ч в зависимости от концентрации добавки глюкозы. После окончания взаимодействия солевою смесь с корольком магния выливали в холодный тигель и остужали. После затвердевания соль растворяли в дистиллированной воде и легкий углеродный порошок (иерархически структурированная углеродная

пленка (ИСУП)) плавал по поверхности воды, после чего его отфильтровывали, промывали 10%-ым раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано-MgO с размером частиц до 30 нм [15], снова промывали водой до достижения промывочным раствором pH 7.

Съемку рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и Оже-спектроскопии углеродных наноматериалов до и после адсорбции ионов марганца приводили при помощи K-Alpha XPS фотоэлектронного спектрометра (Thermo Fisher Scientific, UK). Электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA3 (Чехия) с энергодисперсионной приставкой.

Все углеродные наноматериалы были аттестованы методом Рамановской спектроскопии. Рамановские спектры углеродных наноматериалов были записаны с помощью спектрометра a Renishaw U 1000, соединенного с Leica DML микроскопом. Ar⁺ лазер с длиной волны 532 см⁻¹ и мощностью 20 мВт использовали в качестве источника возбуждения. Диаметр пятна составлял 1 мкм, время набора сигнала 20 или 30 с.

Термически восстановленный оксид графена марки ВОГ-Б1 был произведен фирмой “Конгран” при Институте биофизики им. Ак. Эммануэля (г. Москва, Россия). Удельная поверхность, определенная методом BET, составляет 180 м²/г. Рамановский спектр включения также характеризуется наличием *D*-связи 1347 см⁻¹, *G*-связи 1598 см⁻¹, соотношение высот пиков H_D/H_G составляет 0.61, при этом из-за большой ширины пика *D* соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G равно 1.32, что говорит о высокой степени дефектности и разупорядоченности структуры оксида графена.

Как было показано ранее, синтезированная в солевом расплаве иерархически структурированная углеродная пленка не является изоморфной – с одной стороны она гладкая, на другой стороне имеются многочисленные прямоугольные “ступеньки” [14]. Рамановский спектр гладкой стороны ИСУП аналогичен спектру многослойного графена, который характеризуется уширением и сдвигом пика *D* относительно графитового (1355 см⁻¹), уменьшением соотношения I_D/I_G равно, а также слиянием пиков 2*D* и *D* + *G* в один широкий пик. С развитой стороны пленки наблюдается резкое изменение, а именно, усложнение спектра. Спектры разных частей одной стороны пленки также существенно различаются между собой. Помимо имеющихся на всех частях пленки пиков *D* (алмазных) на 1332–1336 см⁻¹ и *G* (графеновых) на 1593–1600 см⁻¹ наблюдается усложнение спектра наличием пика на 1120–1140 см⁻¹ в видимой области Рамановских спектров, которые относят к полосам β-карбина [16].

Восстановление ионов семивалентного марганца и его адсорбцию на углеродные наноматериалы проводили в статическом режиме при комнатной температуре в нейтральной среде без дополнительного перемешивания. Концентрация раствора перманганата калия pH 7 составляла 0.01 М.

Навески ИСУП, термически восстановленного графена и графена в количестве 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата натрия и оставляли на длительную выдержку при комнатной температуре. Процесс протекает в течение 300 ч. После взаимодействия углеродного наноматериала с раствором перманганата натрия, раствор отфильтровывали и проводили химический анализ при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой. Концентрации натрия и марганца также определяли и в исходном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой ионы семивалентного марганца могут успешно восстанавливаться адсорбироваться на поверхности ИСУП и термически восстановленного оксида графена, причем именно на

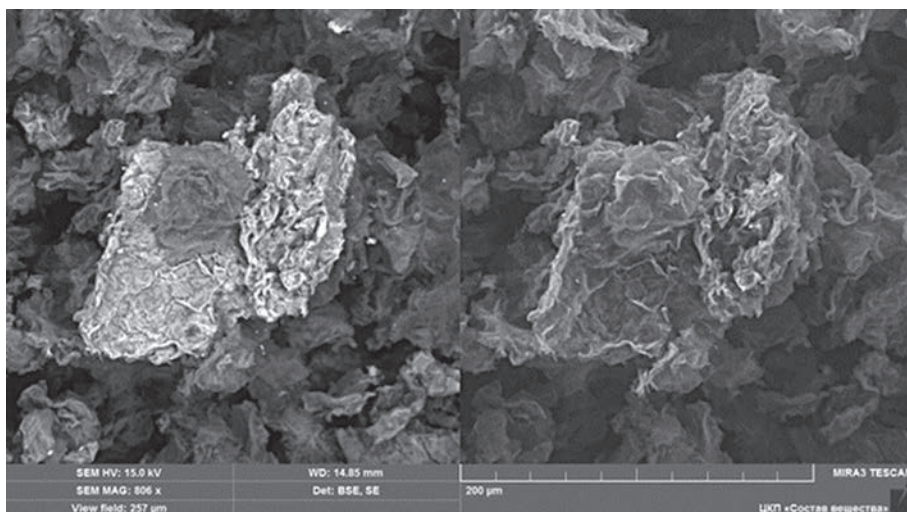


Рис. 1. Микрофотография в режимах сканирующей электронной микроскопии и в обратно отраженных электронах термовосстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором 0.01 M NaMnO_4 .

поверхности ИСУП степень восстановления из раствора равна практически 100%, в то время как величина степени восстановления 97.58% определена для оксида графена.

Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов Mn(VII) поверхностью термически восстановленного оксида графена

По данным химического анализа концентрации марганца и натрия в отфильтрованном растворе существенно уменьшаются после взаимодействия с навеской ТВОГ вследствие восстановления и сорбции ионов натрия и марганца на поверхности углеродной пленки.

Микрофотографии и рентгеновские энергодисперсионные спектры (РЭДС) в различных точках поверхности термовосстановленного оксида графена (ТВОГ) после взаимодействия с раствором перманганата натрия представлены на рис. 1 и 2. Результаты химического анализа по данным РЭДС приведены в табл. 1.

Микрофотографии ТВОГ сделаны с небольшим увеличением, т.к. характерное состояние поверхности оксида графена, напоминающее скомканную бумагу, не позволил провести нацеливание и получить изображение кристаллов продуктов взаимодействия, однако, исходя из данных анализа элементов по данным РЭДС можно с уверенностью говорить, что на поверхности ТВОГ адсорбируется марганец в количествах от 4 до 26% в различных точках поверхности.

Таблица 1. Химический состав ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия в различных точках (в ат. %)

Спектр (рис. 2)	C	O	Si	S	Cl	Mn
1	72.06	21.64	0.17	0.29		5.84
2	83.7	13.68		1.07	0.11	1.44
3	80.01	17.53	0.13	0.81	0.12	1.66

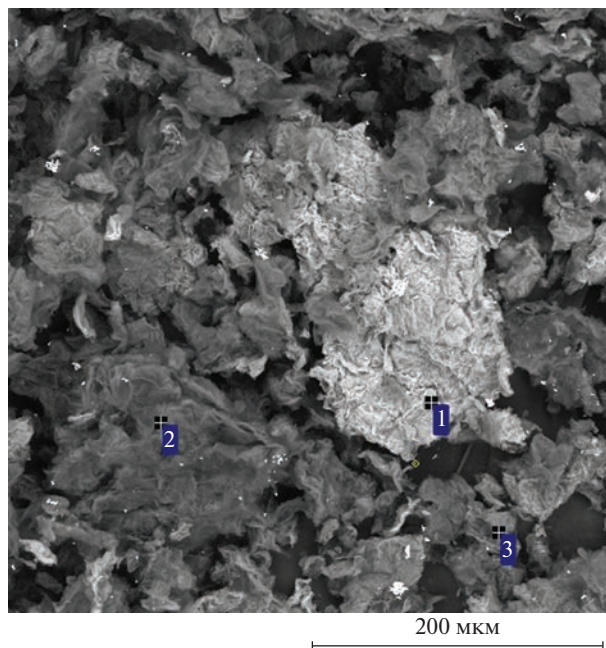


Рис. 2. Электронная микрофотография ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

ТВОГ после взаимодействия был изучен при помощи Рамановской спектроскопии, который показал помимо углеродных пиков, характерных для оксида графена D -связь 1347 см^{-1} , G -связь 1598 см^{-1} , небольшой пик на 628 см^{-1} (рис. 3), который с учетом данных химического анализа может быть атрибутирован как соответствующий колебаниям октаэдра MnO_6 в составе марганцевой шпинели NaMn_2O_4 [17].

На рис. 4 представлен обзорный РФЭС спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия, результаты определения входящих в него элементов.

Обзорный спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия содержит только пики углерода на 284.79 эВ (преобладающий), кислорода на 532.9 , следовых количеств серы, оставшийся вследствие процесса синтеза исходного оксида графена методом Хаммерса, а также марганца с пиком на 642.56 эВ в количестве около $1\text{ ат. \%}$.

В спектре углерода высокого разрешения C1s (рис. 5а) доминирует острый узкий пик при 284.3 эВ , соответствующий sp^2 -гибридизированному состоянию углерода в структуре термовосстановленного оксида графена. Помимо этого, в спектре определены также пики на 284.72 эВ , который соответствует sp^3 -гибридизированному состоянию углерода, в данном случае, дефектам в оксиде графена в количестве 6.8% , а также слабые пики на 285.89 и 288.1 эВ , представляющие собой карбонильные и карбоксильные группы. Количество их драматически уменьшается по сравнению с исходным термовосстановленным оксидом графена [18], что говорит о том, что именно имеющиеся в структуре ТВОГ кислородсодержащие группы являются ответственными за восстановление ионов семивалентного марганца термовосстановленным оксидом графена.

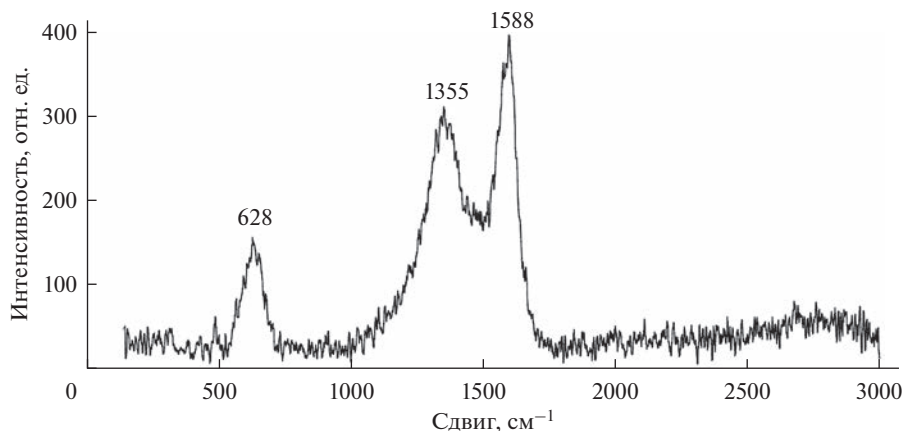


Рис. 3. Рамановский спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

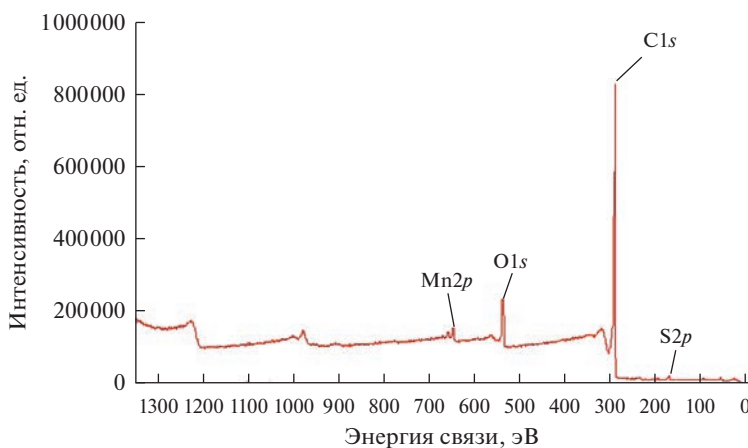


Рис. 4. Обзорный РФЭС спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия.

Представленный на рис. 5б спектр высокого разрешения $Mn2p$ может быть разложен на шесть Лоренцианов, соответствующих различному валентному состоянию марганца в составе углеродной пленки. Так, как это видно из табл. 3, часть марганца (порядка 25%) находится в трехвалентном состоянии, остальная часть марганца находится в четырехвалентном состоянии [19]. Таким образом, можно утверждать, что весь семивалентный марганец восстанавливается на поверхности ТВОГ до трех- и четырехвалентного состояния. Натрий был обнаружен в количестве 0.13 ат. %. Большая часть кислорода находится в связанном оксидном состоянии (пик на 529.68 эВ), что также соответствует образованию манганита натрия со смешанной степенью окисления.

Низкие содержания марганца и натрия на поверхности ТВОГ, вероятно, обусловлены плохой адгезией манганита натрия к поверхности оксида графена.

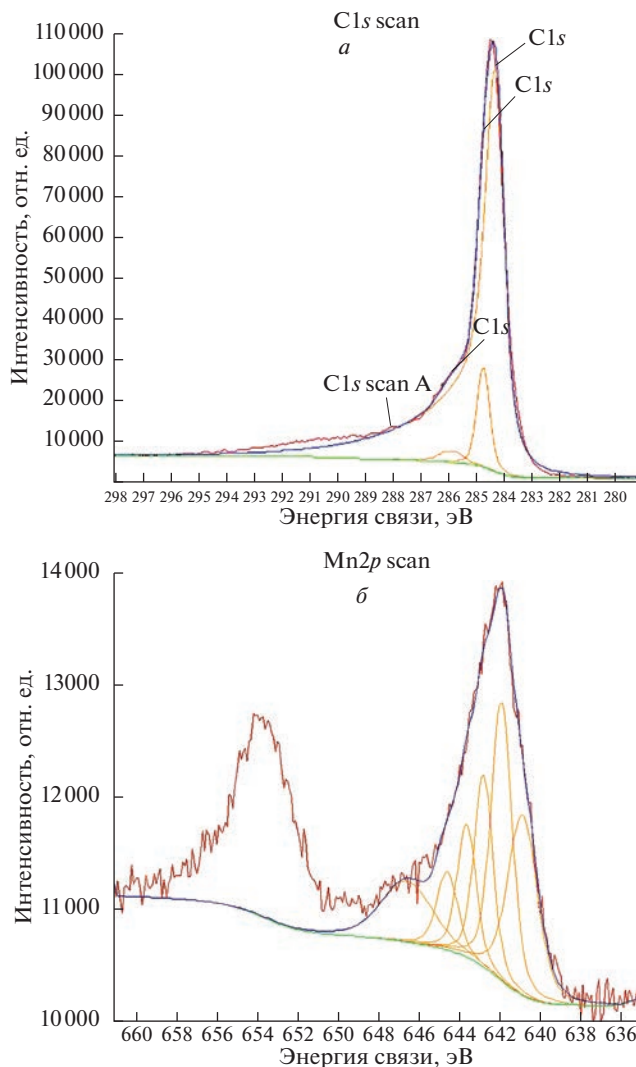


Рис. 5. Спектры высокого разрешения ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия; *а* – C1s, *б* – Mn2p.

Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов Mn(VII) поверхностью иерархически структурированной углеродной пленки

Также, как и на поверхности термовосстановленного оксида графена, на поверхности ИСУП происходит восстановление и адсорбция ионов марганца, причем на поверхности ИСУП восстановление и адсорбция происходит на 100%.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO₄, где легко визуально определяются многочисленные кристаллы, которые не образуют мономолекулярный слой на поверхности углерода, а происходит наслаивание кристаллов один на другой.

Таблица 2. Идентификация элементов и количественная оценка обзорного XPS-спектра ТОВГ после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
S2p	164.42	13307.3	2.76	1
C1s	284.79	793602	2.13	88.56
O1s	532.9	121211.1	3.13	9.48
Mn2p	642.56	33921.37	3.74	0.96

Таблица 3. Идентификация элементов и количественная оценка XPS-спектра высокого разрешения ТОВГ после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
C1s	284.3	99410.06	0.91	72.62
C1s	284.72	24877.57	0.54	6.83
C1s	285.89	2859.8	1.01	1.49
C1s Scan A	288.1	5722.59	3	8.87
O1s MeO	529.68	6043.15	1.16	1.49
O1s A	530.88	6077.59	1.47	1.9
O1s B	532.08	5333.94	1.47	1.67
O1s C	533.34	10951.33	1.47	3.43
O1s Scan A	535.3	996.07	3	0.63
Mn2p _{3/2} (III)	640.88	1738.89	1.73	0.25
Mn2p _{3/2} A	641.94	2491.66	1.24	0.25
Mn2p _{3/2} B	642.8	1713.3	1.12	0.16
Mn2p _{3/2} C	643.63	1187.36	1.11	0.11
Mn2p _{3/2} D	644.58	698.6	1.24	0.07
Mn2p sat E	646.58	541.97	3	0.09
Na1s	1071.74	406.99	3	0.13

Как видно из табл. 4, на всей развитой поверхности имеется достаточно большое количество (до 19 мас. % или до 6 ат. %) марганца. Содержание марганца примерно одинаково во всех точках поверхности, кроме точки 6, которая представляет собой обратную гладкую сторону ИСУП, на которой адсорбция марганца протекает только после полного закрытия иерархически развитой стороны. Помимо углерода, содержание которого достигает 90%, на спектре имеются пики кислорода, натрия, а также следовые количества кремния, кальция и хлора, которые, по-видимому, связаны с примесями предшествующего синтеза.

Таблица 4. Химический состав иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором перманганата натрия в различных точках (в ат. %)

Спектр (рис. 7)	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Mn
1	76.11	18.33	0.67	0.13	0.07	0.06	3.98
2	78.45	15.23	0.63	0.12	0.12	0.09	5.37
3	73.00	20.72	0.81	0.12	0.09	0.09	5.17
4	75.84	17.99	0.69		0.11	0.10	5.27
5	74.72	19.09	0.88	0.13			5.19
6	89.01	8.44	1.19		1.01		0.35

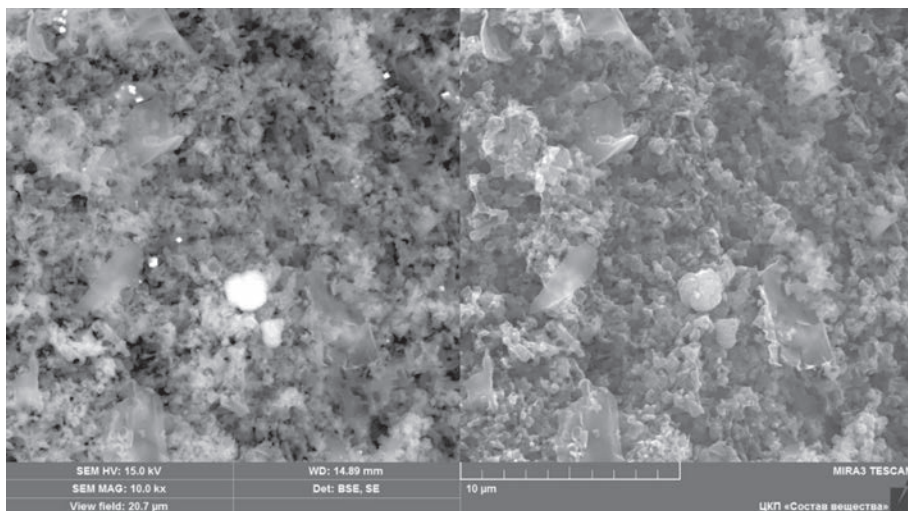


Рис. 6. Микрофотография в режимах сканирующей электронной микроскопии и в обратно отраженных электронах иерархически структурированной углеродной пленки после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO_4 .

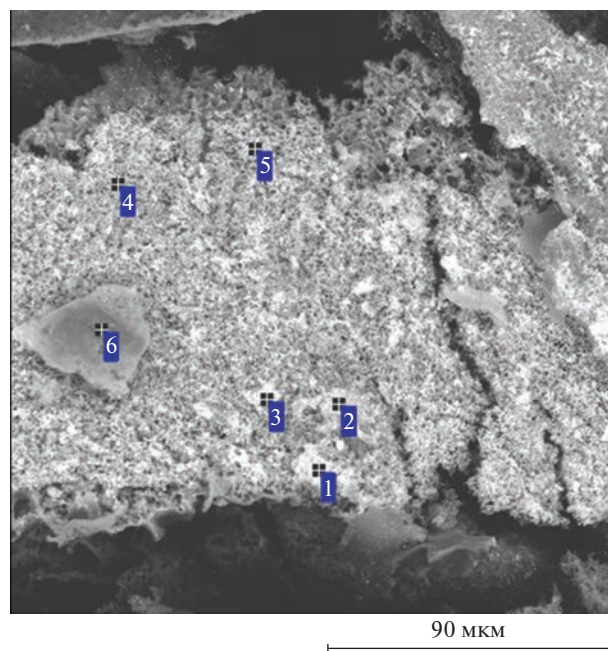


Рис. 7. Электронная микрофотография ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия.

На Рамановском спектре ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия помимо определяемых на всех углеродных наноматериалах пиков D на $1330\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ и G на $1580\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, имеется пик на $\sim 630\text{--}640\text{ см}^{-1}$, причем на гладкой стороне этот пик

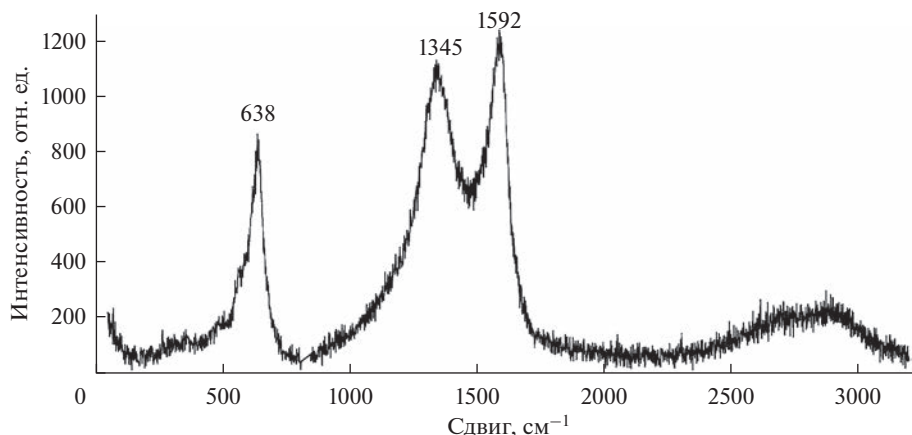


Рис. 8. Рамановский спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия.

практически не определен, в то время как на развитой стороне пик на 630 см^{-1} является доминирующим (рис. 8), определяющим образование манганита натрия [17].

На рис. 9 представлен обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия. Доминирующими в спектре являются углерод с пиком на 284.64 эВ , кислород с пиком на 530 эВ и марганец с пиком на 642.44 эВ . Сопоставляя данные по содержанию марганца в ТВОГ и ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия (табл. 2 и 5), можно видеть, что количество адсорбированного на поверхность ИСУП марганца в 15 раз выше, чем на поверхности оксида графена, что может быть следствием образования большого количества кристаллов на поверхности ИСУП после взаимодействия, которые мы визуальнo наблюдаем на рис. 5.

Помимо основных элементов в спектре определены также натрий, содержание которого невелико, хлор, вероятно, оставшийся после синтеза ИСУП в хлоридном расплаве, а также азот.

В опубликованной нами предыдущей работе [20] приводится спектр высокого разрешения C1s , в соответствии с которым было рассчитано количество углерода в различных гибридизованных состояниях. Фотоэлектронный спектр ИСУП отличался от спектра большинства углеродных наноматериалов наличием sp -гибридизованного углерода с энергией связи 284.0 эВ в количестве $12\text{ ат. \%}$. Большая часть углерода ИСУП находится в sp^2 -гибридизованном состоянии — $39\text{ ат. \%}$ с энергией связи 284.4 эВ , sp^3 -гибридизованный углерод был определен в количестве $21\text{ ат. \%}$ с энергией связи 285.1 эВ . Спектр содержит также небольшое количество карбонильных и

Таблица 5. Идентификация элементов и количественная оценка обзорного XPS-спектра ИСУП после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
$\text{Cl}2p3$	199.5	3851.09	4.74	0.82
C1s	284.64	270 829.2	2.2	49.46
N1s	399.76	6609.57	2.08	1.07
O1s	530.02	411 071.6	2.44	33.53
$\text{Mn}2p$	642.44	334 151.5	3.37	13.9
Na1s	1071.12	3942.41	0.57	0.36

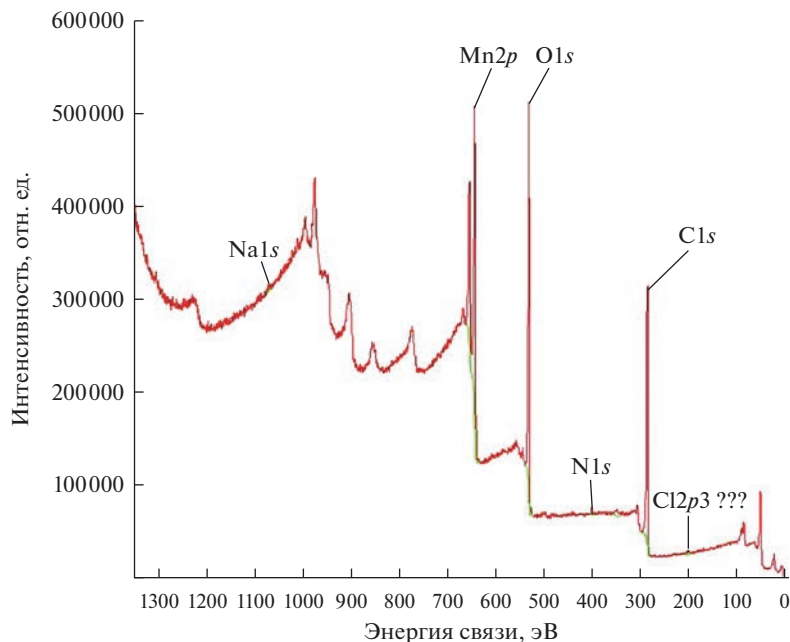


Рис. 9. Обзорный РФЭС спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия.

карбоксильных групп, например, $\text{C}-\text{OON}$ с энергией связи 289.1 эВ в количестве 8 ат. %, вследствие высокой адсорбции углеродными наноматериалами кислорода воздуха.

Спектры высокого разрешения $\text{C}1s$ и $\text{Mn}2p$ и рассчитанные по ним содержания различных валентных состояний основных элементов спектра — углерода, кислорода, марганца и натрия приведены на рис. 10 и в табл. 6.

Таблица 6. Идентификация элементов и количественная оценка XPS-спектра высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с ионами Mn(VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	Ат. %
$\text{C}1s$	284.38	30440.73	1.13	32.21
$\text{C}1s$	285.71	5871.2	1.81	10.02
$\text{C}1s$	288.07	2487.05	3	7.04
$\text{O}1s \text{ MeO}$	529.69	48874.95	1.09	20.66
$\text{O}1s \text{ A}$	530.89	10423.84	1.67	6.78
$\text{O}1s \text{ B}$	532.09	8130.29	1.67	5.29
$\text{O}1s \text{ C}$	533.29	4645.92	1.67	3.03
$\text{Mn}2p_{3/2} \text{ (III)}$	640.7	11010.36	1.54	2.55
$\text{Mn}2p_{3/2} \text{ A}$	641.95	27622.73	1.28	5.32
$\text{Mn}2p_{3/2} \text{ B}$	642.83	13362.18	1.28	2.57
$\text{Mn}2p_{3/2} \text{ C}$	643.58	11748.88	1.28	2.26
$\text{Mn}2p_{3/2} \text{ D}$	644.77	5701.56	1.28	1.1
$\text{Mn}2p \text{ sat E}$	646.66	3193.27	3	0.96
$\text{Na}1s$	1071.14	589.4	1.8	0.21

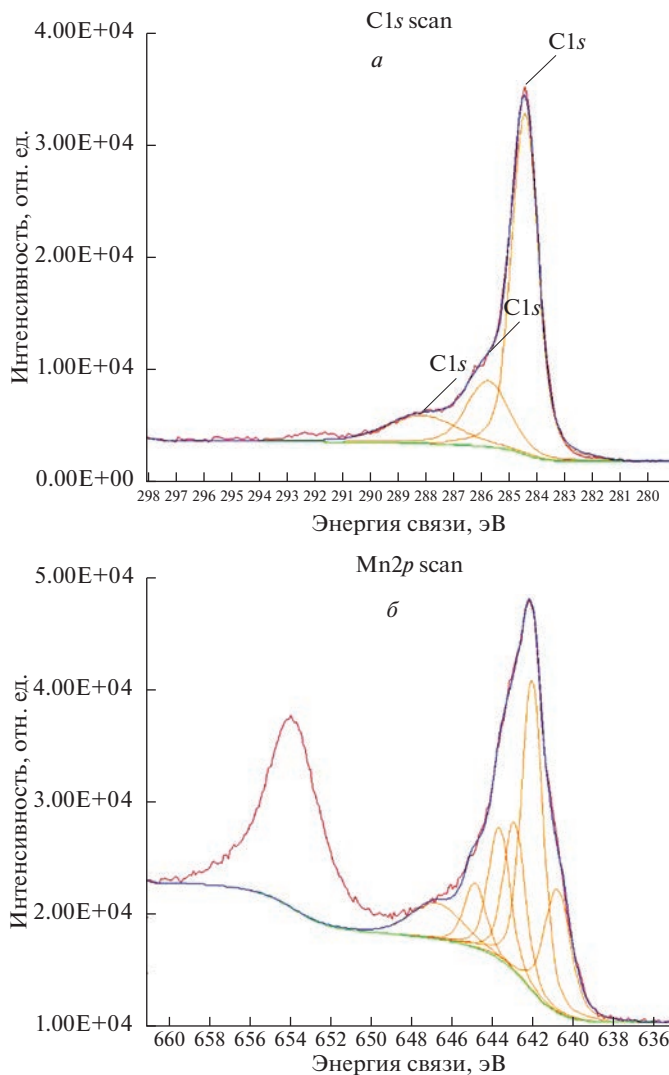


Рис. 10. Спектры высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия; *a* – C1s, *б* – Mn2p.

Как видно из табл. 6 в спектре углерода полностью исчезает пик с энергией связи на 284 эВ, что говорит о том, что именно *sp*-гибридизированный углерод является самым активным и непосредственно участвует в процессе восстановления ионов семивалентного марганца и адсорбции на поверхности ИСУП. При этом на 11% уменьшилось количество *sp*-гибридизированного углерода, а количество *sp*²-гибридизированного углерода увеличилось на те же 12 ат. %. Восстановление на поверхности ИСУП идет не за счет карбонильных групп, как в случае ТВОГ, т.к. содержание углерода в карбонильной группе на 288 эВ практически не меняется. Как и при восстановлении на ТВОГ, часть марганца – примерно 20% восстанавливается до трехвалентного состояния, а большая часть – порядка 80% – до четырехвалентного состояния. Большая

часть кислорода с энергией связи на 529.69 эВ соответствует кислороду, который входит в оксид металла.

В проведенном ранее исследовании [20] восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома из нейтральных растворов на поверхности ИСУП также была зафиксирована высокая восстановительная и адсорбционная способность ИСУП, однако, восстановление там шло до ионов трехвалентного хрома без образования отдельной фазы на поверхности углеродной пленки. При этом не происходило изменение в соотношении гибридизированных состояний углерода в пленке, содержание *sp*-гибридизированного углерода оставалось постоянным, так же, как и в случае ТВОГ уменьшалось содержание углерода в карбонильных и карбоксильных группах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено сравнительное исследование восстановительных и адсорбционных свойств термически восстановленного оксида графена и иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной в солевом расплаве на жидком металлическом катализаторе.

Показано, что оба углеродных наноматериала обладают высокой восстановительной способностью – 98.5% у ТВОГ и 100% восстановление на поверхности ИСУП.

После химического взаимодействия ТВОГ и ИСУП на их поверхности образуется слой манганита натрия. Исследование, проведенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что адсорбция кристаллов манганита на поверхности ТВОГ затруднена и количества адсорбированного марганца составляют только около 1 ат. %. В то время как на поверхности ИСУП образуются многочисленные нанокристаллы манганита натрия и общее содержание марганца в углеродной пленке составляет до 15 ат. %. Ионы семивалентного марганца из нейтрального раствора перманганата натрия восстанавливаются на поверхности как ТВОГ, так и ИСУП в основном до четырехвалентного состояния, около 20% восстанавливается до трехвалентного состояния, что делает полученные углеродно-оксидные композиты перспективными материалами в качестве катодов химических источников тока.

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по стипендии Президента РФ СП-6070.2021.1 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Состав вещества” и Центра коллективного пользования “Современные наноматериалы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // J. Environ. Manage. 2011. **92**. P. 407–418.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Дрофа. 2007.
3. Guilarte T.R., Gonzales K.K. Manganese-induced Parkinsonism is not idiopathic Parkinson's disease: environmental and genetic evidence // Toxicol. Sci. 2015. **146**. P. 204–212.
4. Rahman N.A., Wilfred C.D. Removal of Mn(VII) from industrial wastewater by using alginate-poly(vinyl) alcohol as absorbent // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. **1123**. P. 01206.
5. Chen F., Hong M., You W., Li Ch., Yu Y. Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride // Applied Surface Science. 2015. **357**. P. 856–865.
6. Egbosiuba T.C., Abdulkareem A.S., Kovo A.S., Afolabi E.A., Tijani J.O., Roos W.D. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes // Chemosphere. 2020. **254**. P. 126780.
7. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of $LiMn_2O_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. **842**. P. 74–81.
8. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expedient and eco-friendly synthesis of spinel $LiMn_2O_4$ and its potential for fabrication of supercapacitors // J. Alloys and Compounds. 2020. **834**. P. 155060.

9. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D LiMn_2O_4 as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
10. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., Yang Y. Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
11. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of LiMn_2O_4 -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
12. Dorogova V.A., Yolshina L.A. Synthesis of hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel KMn_2O_4 at low temperatures in a neutral medium // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 919–926.
13. Abou-Rjeily J., Bezza I., Ait Laziz N., Autret-Lambert C., Tahar Sougrati M., Ghamouss F. High-rate cyclability and stability of LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural $\beta\text{-MnO}_2$ // *Energy Storage Materials*. 2020. **26**. P. 423–432.
14. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135**. P. 343–352.
15. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchically structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. P. 108556.
16. Pan B., Xiao J., Li J., Liu P., Wang Ch., Yang G. Carbyne with finite length: The one-dimensional *sp* carbon // *Sci. Adv*. 2015. **1**. P. 1500857.
17. Taddesse P., Gebrekios H., Semu G., Duressa M., Chemed Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. P. 100224.
18. Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., Atieh M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods // *Ceramics International*. 2019. **45**. № 11. P. 14439–14448.
19. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**. P. 2717.
20. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS Study of Cr^{6+} removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. P. 3624–3635.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF THE REDUCTION AND ADSORPTION CAPACITY OF CARBON NANOMATERIALS BY THE RELEASE OF Mn(VII) IONS

V. A. Dorogova¹, L. A. Yolshina¹, V. I. Pryakhina²

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named by B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The reductive and adsorption capacity of hierarchically structured carbon films synthesized from glucose on a molten aluminum catalyst under a layer of molten salts and thermally reduced graphene oxide upon their interaction with a sodium permanganate solution in a neutral medium at room temperature has been studied. The data obtained by X-ray photoelectron spectroscopy show that all manganese adsorbed on the surface of all carbon nanomaterials is in a reduced form – most of it is in the form of quadrivalent manganese ions, and about 20% is in the form of trivalent manganese ions, which makes the formed carbon-oxide composites promising materials as cathodes of chemical current sources. Thermally reduced graphene oxide demonstrated the lowest adsorption activity. Hierarchically structured carbon films make it possible to adsorb up to 100 wt % of the original manganese in neutral media, which is much higher than with all known commercial adsorbents.

Keywords: Molten salts, hierarchically structured carbon film, thermally reduced graphene oxide, adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy

REFERENCES

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *J. Environ. Manage.* 2011. **92**. P. 407–418.
2. Vasiliev V.P. *Analiticheskaya khimia [analytical chemistry]*. M.: Dropha, 2007. [In Russian].
3. Guilarte T.R., Gonzales K.K. Manganese-induced Parkinsonism is not idiopathic Parkinson's disease: environmental and genetic evidence // *Toxicol. Sci.* 2015. **146**. P. 204–212.
4. Rahman N.A., Wilfred C.D. Removal of Mn(VII) from industrial wastewater by using alginate-poly(vinyl) alcohol as absorbent // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2018. **1123**. P. 01206.
5. Chen F., Hong M., You W., Li Ch., Yu Y. Simultaneous efficient adsorption of Pb^{2+} and MnO_4^- ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride // *Applied Surface Science*. 2015. **357**. P. 856–865.
6. Egbosiuba T.C., Abdulkareem A.S., Kovo A.S., Afolabi E.A., Tijani J.O., Roos W.D. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes // *Chemosphere*. 2020. **254**. P. 126780.
7. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of $LiMn_2O_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2019. **842**. P. 74–81.
8. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expeditious and eco-friendly synthesis of spinel $LiMn_2O_4$ and its potential for fabrication of supercapacitors // *J. Alloys and Compounds*. 2020. **834**. P. 155060.
9. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D $LiMn_2O_4$ as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
10. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.P., Yang Y. Hydrothermal synthesis of $LiMn_2O_4$ /C composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
11. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
12. Dorogova V.A., Yolshina L.A. Synthesis of hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel KMn_2O_4 at low temperatures in a neutral medium // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 919–926.
13. Abou-Rjeily J., Bezza I., Ait Laziz N., Autret-Lambert C., Tahar Sougrati M., Ghamouss F. High-rate cyclability and stability of $LiMn_2O_4$ cathode materials for lithium-ion batteries from low-cost natural β - MnO_2 // *Energy Storage Materials*. 2020. **26**. P. 423–432.
14. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135**. P. 343–352.
15. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchically structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. P. 108556.
16. Pan B., Xiao J., Li J., Liu P., Wang Ch., Yang G. Carbyne with finite length: The one-dimensional *sp* carbon // *Sci. Adv.* 2015. **1**. P. 1500857.
17. Taddesse P., Gebrekiros H., Semu G., Duressa M., Chemeda Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of $LiMn_2O_4$ and $LiMn_{1.9}Cu_{0.05}Fe_{0.05}O_4$ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. P. 100224.
18. Al-Gaashani R., Najjar A., Zakaria Y., Mansour S., Atieh M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods // *Ceramics International*. 2019. **45**. № 11. P. 14439–14448.
19. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Appl. Surf. Sci.* 2011. **257**. P. 2717.
20. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS Study of Cr^{6+} removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. P. 3624–3635.