

УДК 620.193.43

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С КАЛИЕВОЙ ШПИНЕЛЬЮ KMn_2O_4 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. В. А. Дорогова^а, Л. А. Елшина^{а, *}^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Исследована восстановительная и адсорбционная способность иерархически структурированных углеродных пленок, синтезированных из глюкозы на расплавленном алюминиевом катализаторе под слоем расплавленных солей, и коммерческого графена при их взаимодействии с раствором перманганата калия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°C. Показано, что повышение температуры с 20 до 60°C позволяет в 150 раз увеличить скорость восстановления и адсорбции семивалентного марганца на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от увеличения температуры. Иерархически структурированные углеродные пленки позволяют адсорбировать до 99.9 мас. % исходного марганца в нейтральных средах, что выше по сравнению с графеном. На всей поверхности графена в результате взаимодействия с перманганатом калия высаживаются кристаллы преимущественно γ - MnO_2 размером не более 100 нм. При подобном взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки на развитой стороне пленки формируются пластинчатые нанокристаллы калиевой шпинели KMn_2O_4 длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки не образуются кристаллы манганита, что говорит об отличающейся реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией. Удельная поверхность композита “графен-диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет 45.2 м²/г, в то время как удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза — до 306.5 м²/г. Нанокompозиты “углерод–диоксид марганца или марганцевая шпинель” могут найти применение в химических источниках тока, также в экологически безопасных методах очистки сточных вод.

Ключевые слова: расплавленные соли, иерархически структурированная углеродная пленка, графен, адсорбция, калиево-магниева шпинель, нанокompозит

DOI: 10.31857/S0235010622030021

ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых 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) является одной из важных задач современного материаловедения. Большую популярность в настоящее время получил попытку синтезировать гибридный композиционный материал на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [1–5].

Одним из основных методов синтеза подобных композиционных материалов является восстановление перманганата калия или лития в кислой среде с образованием на поверхности углеродных композитов “углерод–диоксид марганца, либо марганцевая шпинель” [2], смешение диоксида марганца, либо перманганата с органическим прекурсором и последующим отжигом [6, 7], электроосаждением из водных растворов на углеродные нанотрубки [8], тщательным смешением “ball-milling” шпинели с углеродным наноматериалом в органической среде [1], радикальной полимеризацией в водной суспензии шпинели [9].

В настоящее время рассматриваются два основных возможных применения марганцевых шпинелей и их композитов с углеродом: в качестве катодных материалов химических источников тока и суперконденсаторов [10, 11] либо в качестве адсорбентов ионов, загрязняющих токсичных поливалентных катионов металлов [12, 13], а также выделения лития из отработанных растворов [14].

Наши предыдущие работы были посвящены синтезу иерархически структурированной углеродной наноалмаз-графеновой пленки в расплавленных солях на металлическом катализаторе [15]. Показано, что взаимодействие порошка глюкозы с расплавленным металлическим катализатором (цинк, магний) при температурах 700–800°C на воздухе приводит к образованию крупных иерархически структурированных пленок (ИСУП) углерода, состоящих из атомов углерода в различных аллотропных модификациях – sp , sp^2 и sp^3 .

Были исследованы восстановительные и адсорбционные свойства синтезированных таким образом ИСУП по отношению к ионам шестивалентного хрома в нейтральной среде [16]. Показано, что полное восстановление до трехвалентного состояния и адсорбция ионов трехвалентного хрома происходит в течение секунд из 0.05 и 0.1 М растворов $K_2Cr_2O_7$. Адсорбционная способность таких углеродных пленок достигает величины 111 мг/г при pH 7, что намного превышает адсорбционную способность практически всех известных углеродных наноматериалов – углеродных волокон, графена и т.д.

Целью настоящего исследования были синтез и аттестация нанокompозитов “нано-углерод-диоксид марганца или марганцевая шпинель” при прямом химическом восстановлении и осаждении на поверхности иерархически структурированных углеродных пленок и коммерческого графена при взаимодействии с водным раствором перманганата калия в нейтральной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического алюминия при температурах 700–750°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 нашей предыдущей работе [15].

Предварительно переплавленные соли размалывали и тщательно перемешивали с порошком глюкозы, содержание которой в смеси не превышало 10 мас. %. Смесь галогенидов с глюкозой помещали на дно корундового тигля, на нее диск из алюминия A5N, который точно соответствовал по диаметру с диаметром тигля, сверху алюминиевый диск полностью закрывали галогенидами без добавления глюкозы. Солевою смесь с органическим прекурсором и алюминием 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 алюминия выливали в холодный тигель и остужали. После затвердевания соль растворяли в дистиллированной воде и легкий углеродный порошок – иерархически структурированную

углеродную пленку (ИСУП) плавал по поверхности воды, после чего его отфильтровывали, промывали 10% раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано- α -Al₂O₃ с размером частиц до 30 нм [17], снова промывали водой до достижения промывочным раствором pH 7.

В качестве референтного углеродного наноматериала использовали промышленно произведенный графен (BT Corp Generique Nano Pvt.Ltd, Индия) модифицированным методом Хаммера. Заявленная толщина листов графена 1.6 нм, удельная поверхность графена составляет 161.39 м²/г, что в 20 раз меньше удельной поверхности однослойного графена. Исходя из удельной площади поверхности можно заключить, что этот углеродный наноматериал представляет собой многослойный (более 5 слоев) графен.

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов – ИСУП и графена были исследованы в статическом режиме при комнатной температуре и в сушильном шкафу при температуре 60°C.

Были подготовлены водные растворы 0.01 М KMnO₄ pH 7. Навески ИСУП и графена в количествах 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата калия.

Немедленно после синтеза и адсорбции ионов марганца оба вида углеродных пленок исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 и ЭДС спектрометра Inca Energy 250. Рамановские спектры были записаны с помощью спектрометра Renishaw U 1000, соединенного с Leica DML микроскопом. Ag⁺ 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. Удельная поверхность ИСУП была определена методом BET при помощи прибора SORBI N 4.1 (Мета, РФ).

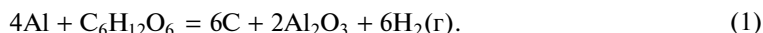
Метод рентгеновской дифракции использован для фазового и структурного анализа углеродных наноматериалов при помощи дифрактометра RIGAKU D/MAX-22 (излучение CuK α , λ = 1.5418 Å). Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 2θ = 10°–80° с шагом записи 0.02° при комнатной температуре.

Концентрацию марганца и калия в растворе до и после восстановления и сорбции определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Характеристика иерархически структурированных углеродных пленок и графена

Взаимодействие глюкозы с расплавленными галогенидами щелочных металлов на поверхности жидкого металлического катализатора – алюминия проводили в атмосфере воздуха под атмосферным давлением. В основном эксперименты проводили при температуре 700°C – выше температуры плавления используемых солей и алюминия (662°C). Взаимодействие протекает по реакции (1):



Величины энергии Гиббса очень отрицательны при температурах исследования ($\Delta G_{750^\circ C} = -2320.5$ кДж/моль); процесс протекает очень энергично с выделением газообразного водорода. Процесс взаимодействия считали законченным после окончания выделения пузырьков газа. Уравнение реакции (1) было написано с учетом всех выделившихся продуктов взаимодействия в соответствии с данными РФА, Рамановской спектроскопии и газовой хроматографии.

По данным сканирующей электронной микроскопии образованные ИСУП имеют линейные размеры в несколько мм и толщину порядка 1 мкм. Также, как и при ис-

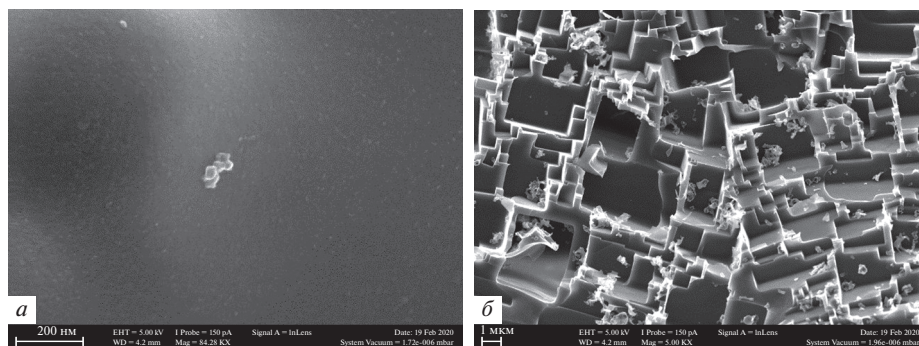


Рис. 1. ИСУП. Данные сканирующей электронной микроскопии.

пользовании в качестве катализаторов расплавленных магния или цинка, при взаимодействии расплавленного алюминия с глюкозой в расплаве солей образуемая пленка неизоморфна: одна сторона гладкая, как у графена (рис. 1а), а вторая сторона очень сложная, развитая, со структурой непрерывных кубов с углами 90° (рис. 1б) [15].

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при деконволюции спектра углерода высокого разрешения $C1s$ основным пиком является острый и узкий пик на 284.4 эВ, соответствующий углероду в sp^2 -гибридизации, что свидетельствует, что 43% атомов углерода находится в шестизвенных ячейках графена. Другой углеродный пик на 285.1 эВ соответствует алмазоподобному углероду в sp^3 -гибридизации. Пик на 284.0 эВ показывает, что 13% углерода находится в карбиновой модификации – sp -гибридизации. Таким образом, ИСУП, синтезированная вышеприведенным методом, состоит из смеси sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов углерода, однако, она не является еще одним видом аморфного углерода, т.к. имеет четко выраженную кристаллическую структуру с одной из сторон. По данным рентгенофазового анализа образованных пленок в области 2θ от 10° до 80° РФА спектры образованных углеродных пленок аналогичны получаемым для графена, однако на дифрактограммах отчетливо определяется пик 43.78° , соответствующий грани (111) кубического алмаза [18].

Удельная поверхность углеродных композиционных пленок, измеренная методом ВЕТ, составляла $289.9 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходной ИСУП и $547 \text{ м}^2/\text{г}$ после промывания в соляной кислоте, что может быть связано с растворением в соляной кислоте кристаллов наноксида алюминия, который образуется в реакции как побочный продукт, вследствие чего значительно увеличивается удельная поверхность углеродных пленок. Во всех дальнейших исследованиях использованы углеродные пленки, промытые в соляной кислоте и дистиллированной воде и высушенные в сушильном шкафу.

Коммерческий порошок графена (рис. 2) оказался многослойным графитом, как это и следовало из его удельной поверхности, которая меньше удельной поверхности однослойного графена в 20 раз. Кроме того, Рамановский спектр промышленного графена также имел все характеристические пики D на 1351 см^{-1} , G на 1581 см^{-1} и 2D на 2697 см^{-1} , но соотношение интенсивностей пиков I_{2D}/I_G составляет менее 0.3, что также говорит об образовании графена с количеством слоев более 5 [19]. Порошок графена использовали в дальнейших экспериментах по синтезу без дополнительных процедур подготовки.

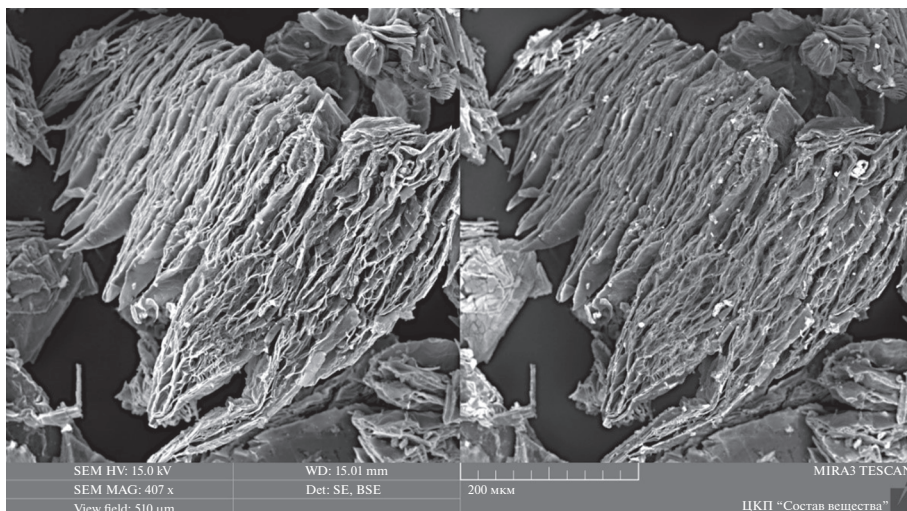


Рис. 2. Микрофотография порошка коммерческого графена производства VT Corp Generique Nano PVT.Ltd.

2.2. Синтез и аттестация нанокomпозитов “углерод–марганцевая шпинель/диоксид марганца”

Восстановление ионов семивалентного марганца и его адсорбцию на углеродные наноматериалы проводили в статическом режиме при комнатной температуре и 60°C в нейтральной среде без дополнительного перемешивания. Концентрация раствора перманганата калия pH 7 составляла 0.01 М.

Навески ИСУП и графена 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата калия и оставляли на длительную выдержку при комнатной температуре. Процесс протекает при комнатной температуре очень медленно и заканчивается в течение 336 ч. Нами были проведены предварительные исследования термостабильности ИСУП на воздухе [20], в результате которых было определено, что ИСУП не подвергается термической деструкции при температурах до 450°C. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана температура 60°C, синтез в которой заканчивался в течение двух часов. После синтеза раствор отфильтровывали и проводили химический анализ при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой. Концентрации калия и марганца также определяли и в исходном растворе.

В табл. 1 приведены данные по содержанию ионов калия и марганца в растворе до и после 2 ч взаимодействия ИСУП и графена с нейтральным раствором перманганата калия. Очевидно, что адсорбция марганца на ИСУП более сильная. При добавке 0.1 г ИСУП марганец из раствора извлекается практически полностью, в то время как при добавке графена от 0.02 до 0.05 г сначала наблюдается снижение в 10 раз, а добавление большего количества графена не приводит к улучшению адсорбции марганца на его поверхности.

Известно, что удельная поверхность углеродных наноматериалов, а также энергетическое состояние поверхности значительно влияют на полноту и скорость восстановления и адсорбции на углеродных наноматериалах в нейтральной среде [21, 22, 5*, 15*]. Т.к. удельная площадь поверхности ИСУП в 3 раза больше удельной поверхности

Таблица 1. Содержание ионов калия и марганца в растворе до и после взаимодействия с углеродными наноматериалами

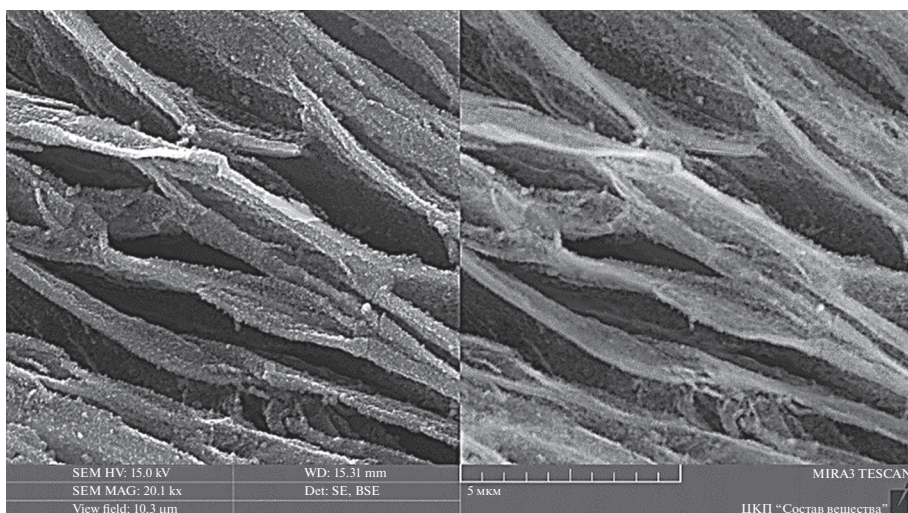
ИСУП, навеска, г	К, мг	Мп, мг	Графен, навеска, г	К, мг	Мп, мг
0	390	550	0	390	550
0.02	288.3	0.3	0.02	250	28
0.05	285.6	0.05	0.05	221.1	2.8
0.08	294.4	0.025	0.08	220	3.4
0.1	290.4	0.013	0.1	180.2	3.6

коммерческого графена и составляет $547 \text{ м}^2/\text{г}$, то и восстановление, и адсорбция на ИСУП проходит быстрее и более полно.

После взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия при температурах 20 и 60°C ИСУП и графен были проанализированы с использованием сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии. Показано, что состав и морфология, а также размерность вновь образованных фаз не зависит от температуры взаимодействия, поэтому в дальнейшем все данные анализа будут приведены для образцов, полученных при температуре 60.

Микрофотографии графена поле взаимодействия с раствором 0.01 М KMnO_4 рН 7 представлены на рис. 3.

Очевидно, что нанокристаллы покрывают все поверхности, а не только активные ребра графена, в том числе межслоевые. РФА такого композита (рис. 4) содержит пики $\gamma\text{-MnO}_2$ (основная фаза), а также графита (подложки) и примесного $\beta\text{-MnO}_2$. Мно-

**Рис. 3.** Микрофотография графена после взаимодействия с раствором 0.01 М KMnO_4 .

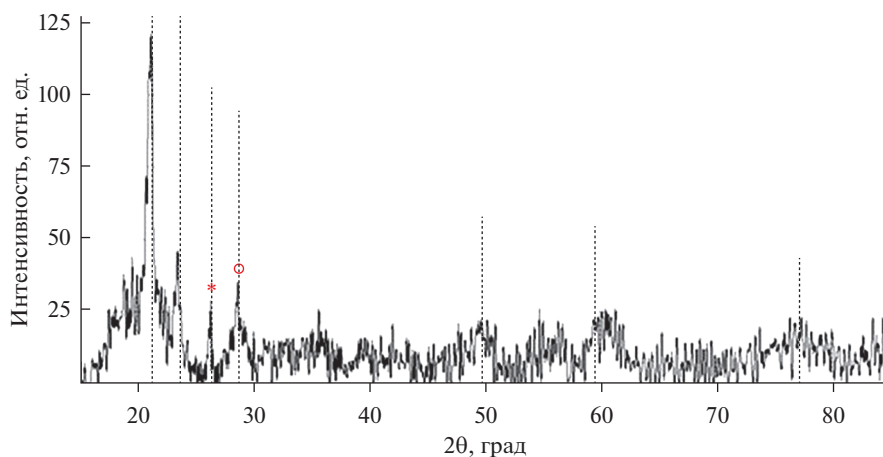


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита “графен–MnO₂”.

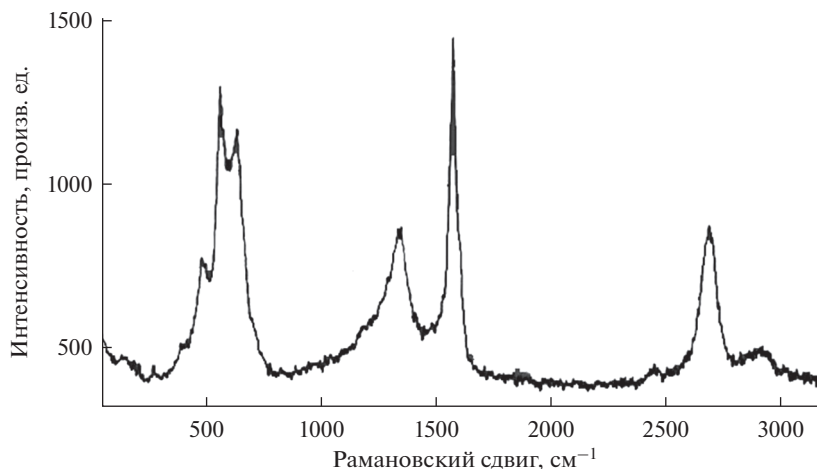


Рис. 5. Рамановский спектр композита “графен–MnO₂”.

гочисленные кристаллы диоксида марганца хорошо огранены и имеют размерность до 100 нм.

Рамановский спектр этого композита (рис. 5) содержит все характеристические пики графена – D на 1350 см^{-1} , G на 1583 см^{-1} , 2D на 2703 см^{-1} , но помимо них на спектре имеются острые высокие выраженные пики на 566.7 и 641 см^{-1} , которые соответствуют различным модификациям диоксида марганца [23].

По данным рентгенофазового анализа. Единственным продуктом взаимодействия ИСУП с перманганатом калия в нейтральной среде является манганит калия KMn_2O_4 .

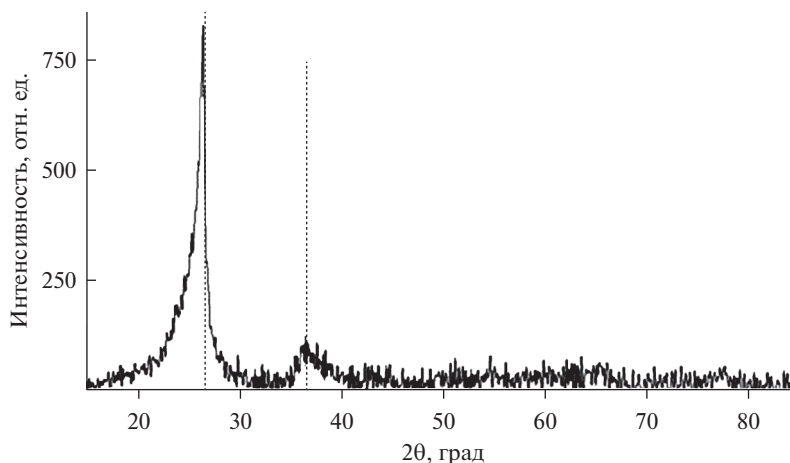


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма продукта взаимодействия ИСУП с KMnO_4 .

Микрофотографии с разной степенью увеличения ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия в нейтральной среде представлены на рис. 7. Достаточно необычным является тот факт, что кристаллы манганита калия высаживаются только на одной развитой стороне иерархически структурированной пленки, что говорит о разной реакционной способности сторон с разной структурой и морфологией так же, как это фиксировали при процессе восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома в нейтральной среде этими пленками в предыдущих исследованиях [16]. Практически вся развитая сторона пленки занята кристаллами манганита калия, в то время как на гладкой стороне они вообще не высаживаются. При малом увеличении можно сделать вывод об образовании достаточно крупных кристаллов манганита калия – до 1 мкм. Однако при большем увеличении становится очевидным, что эти маленькие кристаллы, в свою очередь, состоят из большого числа пластинчатых нанокристалликов длиной порядка 100 и толщиной 10 нм.

Рамановский спектр композита “иерархически структурированная углеродная пленка– KMn_2O_4 ” также имеет вид, аналогичный спектру иерархически структурированной углеродной пленки, который мы описывали ранее [15]. Но помимо характерных для такого углерода пиков, на спектре имеется пик на 640 см^{-1} , который определяет образование манганита [24, 25].

Удельная поверхность композита “графен–диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет $45.2\text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность композита ИСУП–марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до $306.5\text{ м}^2/\text{г}$. Такое небольшое изменение удельной поверхности при осаждении калиево-марганцевой шпинели на поверхность иерархически структурированной углеродной пленки также явно свидетельствует об образовании шпинели в виде нанокристаллов.

Большая удельная поверхность нанокompозитов на основе углерода и диоксида марганца, либо калиево-марганцевой шпинели, их высокая реакционная способность будут впоследствии исследована с точки зрения применения их в качестве катодов химических источников тока, либо для очистки сточных вод от органических и неорганических примесей.

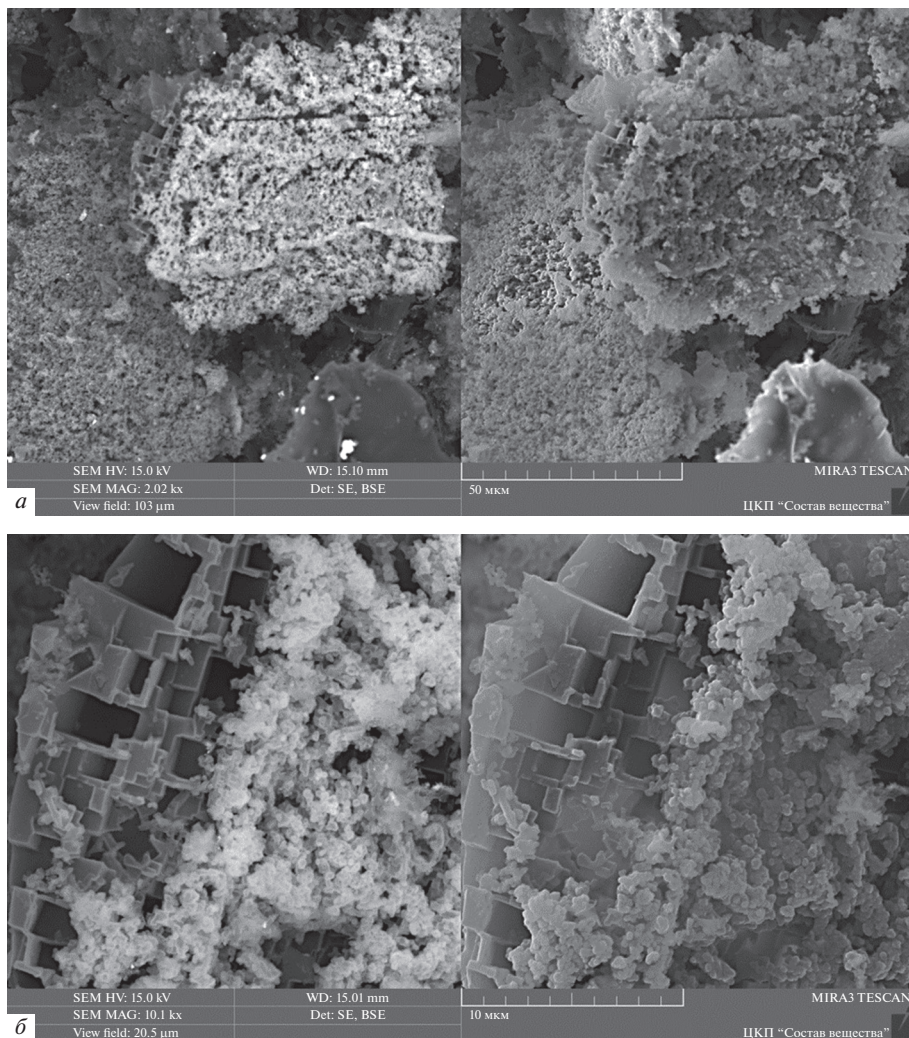


Рис. 7. Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия.

ВЫВОДЫ

Иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные из глюкозы на расплавленном алюминиевом катализаторе под слоем расплавленных солей, и коммерческий графен были показали высокую восстановительную и адсорбционную активность при их взаимодействии с раствором перманганата калия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°C. Показано, что повышение температуры с 20 до 60°C позволяют в 150 раз увеличить скорость восстановления и адсорбции семивалентного марганца на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от увеличения температуры.

ИСУП демонстрирует более высокую адсорбционную способность в нейтральных средах по сравнению с графеном.

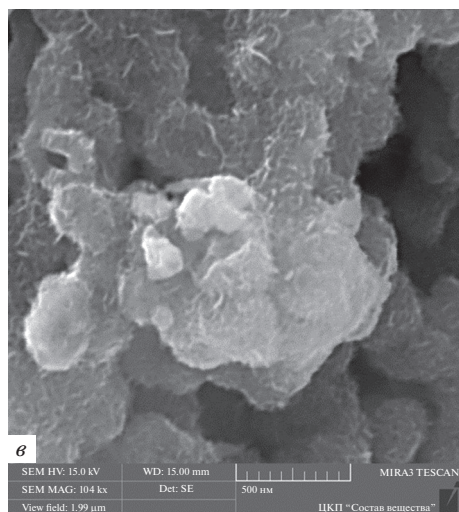
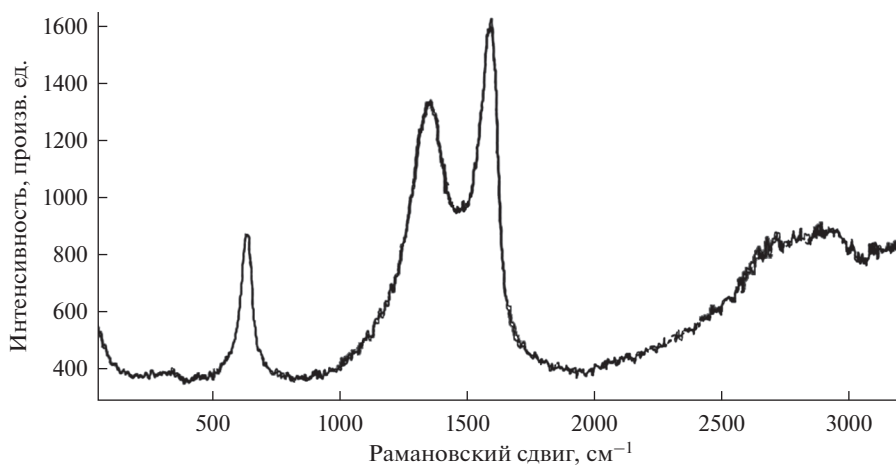


Рис. 7. Окончание.

Рис. 8. Рамановский спектр композита “иерархически структурированная углеродная пленка– KMn_2O_4 ”.

На всей поверхности графена в результате такого взаимодействия высаживаются кристаллы преимущественно $\gamma\text{-MnO}_2$ размером не более 100 нм. При подобном взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки на развитой стороне пленки формируются нанокристаллы калиевой шпинели длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки не образуются кристаллы мanganита, что говорит о азной реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией.

Удельная поверхность композита “графен–диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет $45.2 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как удельная поверхность композита ИСУП–марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до $306.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наноконпозиты “углерод–диоксид марганца или марганцевая шпинель” могут найти применение в химических источниках тока, также в экологически безопасных методах очистки сточных вод.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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**. 155060.
3. 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.
4. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., 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.
5. 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.
6. Kumar R., Soam A. Synthesis and characterization of sucrose derived carbon/ MnO_2 nanocomposite // *Materials Today: Proceedings*. 2021. **35**. P. 76–78.
7. Tabassam R., Alvi F., Aslam N., Raza R., Saifur–Rehman, Sherin L. et al. Electrochemical investigation of LiMn_2O_4 /asphalt and LiMn_2O_4 /bituminous coal based cathode composites for efficient lithium-ion battery // *Materials Letters*. 2021. **302**. 130275.
8. Freitas Neto D.B., Xavier F.F.S., Matsubara E.Y., Parmar R., Gunnella R., Rosolen J.M. The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nano-structured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **858**. 113826.
9. Molenda M., Dziembaj R., Piwowska Z., Drozdek M. Electrochemical properties of $\text{C/LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ ($0 < y < 0.1$) composite cathode materials // *Solid State Ionics*. 2008. **179**. P. 88–92.
10. Chen L., Zhai W., Chen L., Li D., Ma X., Ai Q., Xu X. et al. Nanostructured LiMn_2O_4 composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors // *J. Power Sources*. 2018. **392**. P. 116–122.
11. Wang J., Liu W., Liu Sh., Chen J., Wang H., Zhao Sh. Biomass derived fabrication of a novel sea cucumber-like LiMn_2O_4 /C composite with a hierarchical porous structure as the cathode for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. **188**. P. 645–652.
12. Basu H., Singh Sh., Venkatesh M., Pimple M.V., Singhal R.K. Graphene oxide- MnO_2 -goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As(III) and As(V) removal from groundwater // *J. Water Process Engineering*. 2021. **42**. 102129.
13. Gao Z., Xu Sh., Li L., Yan G., Yang W., Wu Ch., Gates I.D. On the adsorption of elemental mercury on single-atom TM (TM = V, Cr, Mn, Co) decorated graphene substrates // *Applied Surface Science*. 2020. **516**. 146037.
14. Mu Y., Zhang Ch., Zhang W., Wang Y. Electrochemical lithium recovery from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using mesoporous λ - MnO_2 / LiMn_2O_4 modified 3D graphite felt electrodes // *Desalination*. 2021. **511**. 115112.
15. 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.
16. 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. C. 3624–3635.

17. Elshina L.A., Elshina V.A. Synthesis of a nanocrystalline α - Al_2O_3 powder in molten halides in the temperature range 700–800°C // *Russian Metallurgy*. 2020. № 2. P. 138–141.
18. Simakov S.K. Metastable nanosized diamond formation from a C–H–O fluid system // *J. Mater. Res.* 2010. **25**. P. 2336–2340.
19. Sharma R., Chadha N., Saini P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Indian J. Pure and Applied Physics*. 2017. **55**. P. 625–629.
20. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. 108556.
21. Sun J., Zhang Zh., Ji J., Dou M., Wang F. Removal of Cr^{6+} from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405**. P. 372–379.
22. Srivastava S.K., Tyagi R., Pant N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from waste slurry generated in local fertilizer plants // *Wat. Res.* 1989. **23**. № 9. P. 1161–1165.
23. Kadam M.M., Dhopte K.B., Jha N., Gaikar V.G., Nemade P.R. Synthesis, characterization and application of c- MnO_2 /graphene oxide for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds // *New J. Chem.* 2016. **40**. 1436.
24. Trócoli R., Morata A., Erinmwingbovo C., Mantia F. La, Tarancón A. Self-discharge in Li-ion aqueous batteries: A case study on LiMn_2O_4 // *Electrochimica Acta*. 2021. **373**. 137847.
25. Tadesse 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 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. 100224.

SYNTHESIS HYBRID CARBON NANOCOMPOSITES WITH POTASSIUM SPINEL KMn_2O_4 AT LOW TEMPERATURE IN NEUTRAL MEDIA

V. A. Dorogova¹, L. A. Yolshina¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, 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 commercial graphene during their interaction with a solution of potassium permanganate in a neutral medium at temperatures 20 and 60°C. It is shown that an increase in temperature from 20 to 60°C allows a 150-fold increase in the rate of reduction and adsorption of heptavalent manganese on carbon nanomaterials, however, the interaction products do not depend on an increase in temperature. Hierarchically structured carbon films make it possible to adsorb up to 99.9 wt % of the initial manganese in neutral media, which is higher compared to graphene. On the entire surface of graphene, as a result of interaction with potassium permanganate, crystals are deposited mainly γ - MnO_2 with a size of no more than 100 nm. With such an interaction of a hierarchically structured carbon film, lamellar nanocrystals of potassium spinel KMn_2O_4 up to 100 nm long and up to 10 nm thick are formed on the developed side of the film. In this case, no manganite crystals are formed on the smooth side of the film, which indicates a different reactivity of the sides of the ICUP film with different structures and morphologies. The specific surface area of the graphene-manganese dioxide composite decreases by more than three times and amounts to 45.2 m^2/g , while the specific surface area of the ICUP-manganese spinel composite decreases by less than two times, to 306.5 m^2/g . Nanocomposites “carbon-manganese dioxide or manganese spinel” can be used in chemical power sources, as well as in environmentally friendly methods of wastewater treatment.

Keywords: molten salts, hierarchically structures carbon film, graphene, adsorption, potassium-magnesium spinel, nanocomposite

REFERENCES

1. 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.
2. 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**. 155060.
3. 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.
4. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., 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.
5. 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.
6. Kumar R., Soam A. Synthesis and characterization of sucrose derived carbon/MnO₂ nanocomposite // *Materials Today: Proceedings*. 2021. **35**. P. 76–78.
7. Tabassam R., Alvi F., Aslam N., Raza R., Saifur-Rehman, Sherin L. et al. Electrochemical investigation of LiMn_2O_4 /asphalt and LiMn_2O_4 /bituminous coal based cathode composites for efficient lithium-ion battery // *Materials Letters*. 2021. **302**. 130275.
8. Freitas Neto D.B., Xavier F.F.S., Matsubara E.Y., Parmar R., Gunnella R., Rosolen J.M. The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nano-structured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **858**. 113826.
9. Molenda M., Dziembaj R., Piwowska Z., Drozdek M. Electrochemical properties of C/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - y\text{S}_y$ ($0 < y < 0.1$) composite cathode materials // *Solid State Ionics*. 2008. **179**. P. 88–92.
10. Chen L., Zhai W., Chen L., Li D., Ma X., Ai Q., Xu X. et al. Nanostructured LiMn_2O_4 composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors // *J. Power Sources*. 2018. **392**. P. 116–122.
11. Wang J., Liu W., Liu Sh., Chen J., Wang H., Zhao Sh. Biomass derived fabrication of a novel sea cucumber-like LiMn_2O_4 /C composite with a hierarchical porous structure as the cathode for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. **188**. P. 645–652.
12. Basu H., Singh Sh., Venkatesh M., Pimple M.V., Singhal R.K. Graphene oxide-MnO₂-goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As(III) and As(V) removal from groundwater // *J. Water Process Engineering*. 2021. **42**. 102129.
13. Gao Z., Xu Sh., Li L., Yan G., Yang W., Wu Ch., Gates I.D. On the adsorption of elemental mercury on single-atom TM (TM = V, Cr, Mn, Co) decorated graphene substrates // *Applied Surface Science*. 2020. **516**. 146037.
14. Mu Y., Zhang Ch., Zhang W., Wang Y. Electrochemical lithium recovery from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using mesoporous λ - MnO_2 / LiMn_2O_4 modified 3D graphite felt electrodes // *Desalination*. 2021. **511**. 115112.
15. 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.
16. 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. C. 3624–3635.
17. Elshina L.A., Elshina V.A. Synthesis of a nanocrystalline α - Al_2O_3 powder in molten halides in the temperature range 700–800°C // *Russian Metallurgy*. 2020. № 2. P. 138–141.
18. Simakov S.K. Metastable nanosized diamond formation from a C–H–O fluid system // *J. Mater. Res*. 2010. **25**. P. 2336–2340.
19. Sharma R., Chadha N., Saini P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Indian J. Pure and Applied Physics*. 2017. **55**. P. 625–629.

20. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. 108556.
21. Sun J., Zhang Zh., Ji J., Dou M., Wang F. Removal of Cr⁶⁺ from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405**. P. 372–379.
22. Srivastava S.K., Tyagi R., Pant N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from waste slurry generated in local fertilizer plants // *Wat. Res.* 1989. **23**. № 9. P. 1161–1165.
23. Kadam M.M., Dhopte K.B., Jha N., Gaikar V.G., Nemade P.R. Synthesis, characterization and application of c-MnO₂/graphene oxide for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds // *New J. Chem.* 2016. **40**. 1436.
24. Trócoli R., Morata A., Erinwingbovo C., Mantia F. La, Tarancón A. Self-discharge in Li-ion aqueous batteries: A case study on LiMn₂O₄ // *Electrochimica Acta*. 2021. **373**. 137847.
25. Tadesse P., Gebrekiros H., Semu G., Duessa M., Chemeda Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of LiMn₂O₄ and LiMn_{1.9}Cu_{0.05}Fe_{0.05}O₄ cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. 100224.