

## **СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА С КАЛИЕВОЙ ШПИНЕЛЬЮ $\text{KMn}_2\text{O}_4$ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Синтез новых функциональных гибридных наноматериалов на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде  $sp^2$ -гибридизированного углерода является важной задачей современного материаловедения. Большую популярность в настоящее время получил попытки синтезировать гибридный композиционный материал на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [1]. В настоящее время рассматриваются два основных возможных применения марганцевых шпинелей и их композитов с углеродом: в качестве катодных материалов химических источников тока и суперконденсаторов [2] либо в качестве адсорбентов ионов загрязняющих токсичных поливалентных катионов металлов [3], а также выделения лития из отработанных растворов [4]. Целью настоящего исследования был синтез и аттестация нанокompозитов «наноуглерод- 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**

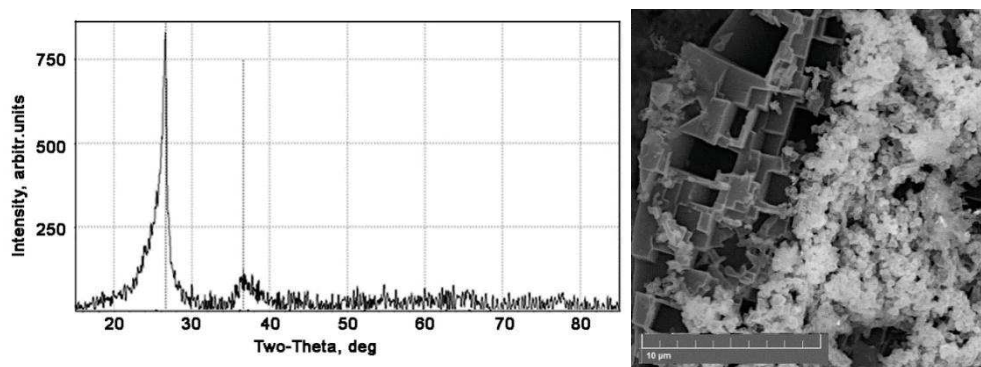
Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического алюминия при температурах 700-750 °С. Подробно синтез описан в нашей предыдущей работе [5]. Иерархически структурированную углеродную пленку (ИСУП) промывали 10% раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц до 30 нм, затем промывали водой до достижения промывочным раствором рН 7.

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  $\text{KMnO}_4$  рН=7. Навески ИСУП 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 углеродные пленки исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, методом ВЕТ, методом рентгеновской дифракции. Концентрацию марганца и калия в растворе до и после восстановления и сорбции определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

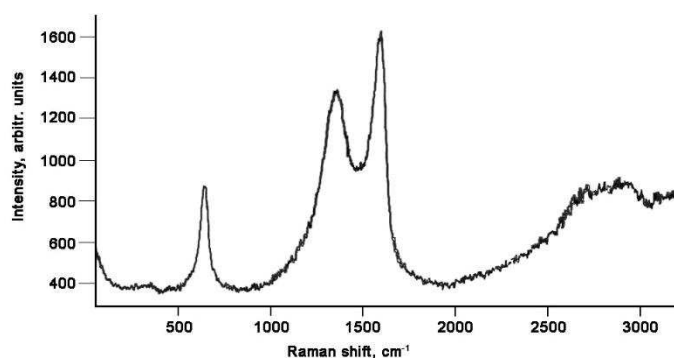
### Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа. Единственным продуктом взаимодействия ИСУП с перманганатом калия в нейтральной среде является манганит калия  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ .



Микрофотографии с разной степенью увеличения ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия в нейтральной среде представлены на рисунке. 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. 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 нм и толщиной 10 нм.

Рамановский спектр композита «ИСУП -  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ » также имеет вид, аналогичный спектру иерархически структурированной углеродной пленки. Но помимо характерных для такого углерода пиков, на спектре имеется пик на  $640\text{ см}^{-1}$ , который определяет образование манганита.



Удельная поверхность композита «графен-диоксид марганца» уменьшается более, чем в три раза и составляет 45.2 м<sup>2</sup>/г, в то время как удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до 306.5 м<sup>2</sup>/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.

### **Выводы**

Иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные из глюкозы на расплавленном металлическом катализаторе под слоем расплавленных солей показали высокую восстановительную и адсорбционную активность при 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. При взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки с KMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 манганита, что говорит о разной реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией. Удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до 306.5 м<sup>2</sup>/г.

### **Благодарности.**

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

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. N. Kumar., J. R. Rodriguez, V. G. Pol, A. Sen, Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery// Applied Surface Science 463 (2019) 132–140.
2. L. Chen, W.Zhai, L. Chen, D. Li, X. Ma, Q. Ai, X.Xu et al. Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors//Journal of Power Sources 392 (2018) 116–122.
3. H. Basu, Sh. Singh, M. Venkatesh, M. V. Pimple, R.K. Singhal, Graphene oxide- $\text{MnO}_2$ -goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As (III) and As (V) removal from groundwater //Journal of Water Process Engineering 42 (2021) 102129.
4. Y.Mu, Ch.Zhang, W.Zhang, Y. Wang, Electrochemical lithium recovery from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio using mesoporous  $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  modified 3D graphite felt electrodes//Desalination 511 (2021) 115112.
5. V.A. Yolshina, L.A. Yolshina, V.A. Elterman, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films// Materials and Design 135 (2017) 343–352.