

**И.В. Якупова, А.В. Мамченко, О.А. Савченко,
Н.Н. Чернова, И.М. Косыгина**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ
СОРБЕНТОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ MnO_2 , МЕТОДОМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
ira_misochka@mail.ru

Исследованы кристаллические пленки оксида марганца композитных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в свежем и отработанном состоянии. Подтверждена эффективность модификации, при которой на поверхности подложек карбонатного типа формируется тонкопленочная кристаллическая структура MnO_2 . Установлена зависимость структуры кристаллической пленки от природы подложки, которая оказывает влияние на технические характеристики сорбента-катализатора. Определен механизм каталитического окисления соединений марганца в водных растворах с применением синтезированных сорбентов-катализаторов.

Ключевые слова: диоксид марганца, сорбент-катализатор, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Введение. Отходы горно-обогатительных комбинатов однородны и представляют собой прочный уже дробленный и зачастую отмытый фракционированный материал, соответствующий требованиям питьевого водоснабжения. Одной из причин широкого внедрения таких материалов является их низкая стоимость [1 – 5]. Получение недорогого материала для деманганации воды – сорбентов-катализаторов пленочного типа возможно методом двухступенчатой модификации природного сырья. В качестве подложки использовали обогащенную марганцевую оксидно-карбонатную руду (ОМОКР) и доломит. Термическая обработка марганцевых карбонатных руд способствует активи-

© И.В. Якупова, А.В. Мамченко, О.А. Савченко, Н.Н. Чернова, И.М. Косыгина, 2016

вазии их поверхности за счет разложения MnCO_3 до оксидов металла MnO и CO_2 и растрескивания породы при выделении адсорбционной воды. Таким образом, обожженную марганцевую карбонатную руду можно представить в виде химической формулы $\text{MnO} \cdot \text{CaCO}_3$ (ТУ У 13.2-00190911-001-2004) [6 – 7]. Доломит можно представить упрощенной формулой $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Термическая активация поверхности доломитовой руды не приводит к изменению химического состава породы [8]. После стадии обжига модификацию поверхности руд осуществляли осаждением MnO_2 методом объемной кристаллизации.

Цель данной работы – изучение характера изменений, происходящих на границе раздела фаз кристалл – раствор в приповерхностных слоях тонкокristаллической пленки MnO_2 сорбентов-катализаторов в водных средах при удалении марганца.

Методика эксперимента. Исследование морфологии поверхности сорбентов-катализаторов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6060LA. В случаях низкой электропроводности на минеральную матрицу напыляли слой золота.

Для регистрации спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) использовали JEOL XPS-9200 с источником монохроматического рентгеновского излучения Mg-K_α (1253,6 эВ). Рабочий вакуум в измерительной камере составлял 10^{-7} Па. Зарядовую калибровку образцов методом внутреннего стандарта проводили по положению пиков фотоэмиссии с основного уровня 4f золота. Точность определения энергии связи в РФС при экспериментах составляла 0,1 эВ.

Обработку аналитических спектров осуществляли с использованием пакета программ SpecSurf 1.7.2.15 и Originpro 8.15. Для анализа степеней окисления элементов использовали базу данных NISTX-ray Photoelectron Spectroscopy Database, а также данные из периодических изданий.

Объектами исследования были следующие образцы: сорбент-катализатор, синтезированный на основе ОМОКР; отработанный сорбент-катализатор, синтезированный на основе ОМОКР; сорбент-катализатор, синтезированный на основе доломита; отработанный сорбент-катализатор, синтезированный на основе доломита.

Отработанные сорбенты-катализаторы получены в процессе деманганизации воды. Образцы 2 и 4 сушили при комнатной температуре в закрытых эксикаторах в присутствии хлорида кальция до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение. Одним из методов неразрушающего анализа, который с успехом применяют для работы с композитными материалами, является сканирующая электронная микроскопия.

На рис. 1 отчетливо прослеживается эволюция поверхности образцов после длительного контакта с рабочей средой в фильтрующих колоннах.

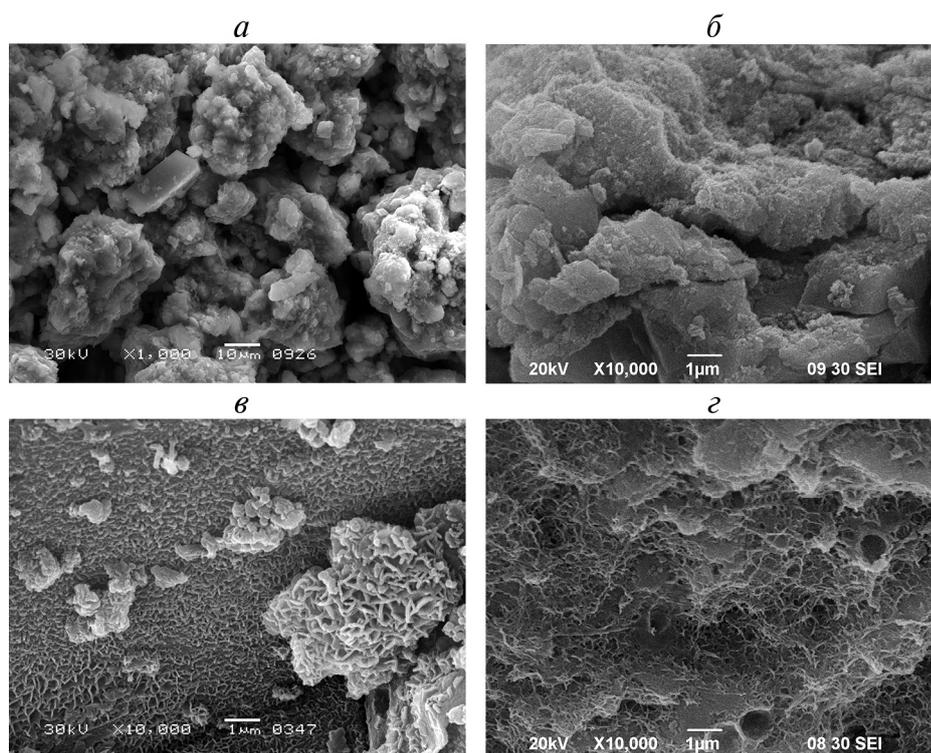


Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии: а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4.

Представленные на рис. 1, а, в данные сканирующей электронной микроскопии поверхности сорбентов-катализаторов свидетельствуют о высоком уровне шероховатости модифицированной поверхности вследствие неравномерного заполнения впадин и выступов исходного рельефа при осаждении оксидов марганца на подложку материалов.

Сорбенты-катализаторы на основе ОМОКР и доломита исследовали в нестационарных режимах с дефицитом кислорода в очищаемой воде. Это позволило получить образцы для сравнения, объективно представляющие набор основных состояний поверхности, характер-

ных для реальных процессов (см. рис. 1, б, г). Ввиду высокой подвижности атомов кислорода в кристаллических структурах MnO_2 механизм удаления соединений марганца из очищаемой воды протекал с преобладанием процессов хемосорбции. Деграция сорбента-катализатора на основе ОМОКР (см. рис. 1, б) выражена слабо, структура поверхности образца существенно не изменилась, поскольку кристаллы имеют острые грани. Аморфная крошка на поверхности образца является продуктом окисления соединений Mn^{2+} , удаляемых из воды.

Сорбенты-катализаторы использовали при высоких скоростях фильтрования с последующей промывкой взрывного типа для отделения образующихся осадков и снижения гидравлического сопротивления слоя. Для отработанного сорбента-катализатора на основе доломита (см. рис. 1, г) упрощение рельефа поверхности отражает недостаточную прочность модифицированного слоя вследствие истирания и измельчения гранул. Этот вывод подтверждают множественные плоские зоны, "стесанные" при соударении гранул между собой.

Качественный анализ поверхности образцов проводили методом РФС (рис. 2 – 4). Максимальная глубина РФС составляет 5 – 10 нм. Наличие пиков фотоэмиссии основных уровней $\text{Ca}2p$ как элемента, входящего в состав подложки у всех образцов, подтверждает тонкопленочную структуру синтезированных сорбентов-катализаторов.

При анализе формы спектральной полосы $\text{Ca}2p$ -электронов в составе первого образца (см. рис. 2, а) выявлено наличие двух компонент, содержащих кальций, а также золото с энергией связи $\text{Au}4d_{3/2}$ 353,2 эВ. Согласно результатам разложения обе компоненты соответствуют CaCO_3 с энергией связи $\text{Ca}2p_{3/2}$ - электронов 346,80 эВ и $\text{Ca}2p_{1/2}$ 351,20 эВ, что полностью соответствует составу подложки образца 1.

При сравнении спектральных данных свежего (образец 1) и отработанного (образец 2) сорбентов-катализаторов на основе ОМОКР (см. рис. 2, б) заметно резкое снижение интенсивности линий $\text{Ca}2p_{1/2}$. Эта разница в фотоэмиссии от подложки свидетельствует о прерывистом (не сплошном) характере образования пленки оксидов марганца при синтезе образца 1, что согласуется с ранее полученными данными [9]. Смещение фотоэмиссионного сигнала элемента $\Delta E_{\text{св}} \approx 0,9$ эВ в сторону низких энергий вызвано изменением стехиометрии оксидной фазы слоя MnO_2 вследствие отравления.

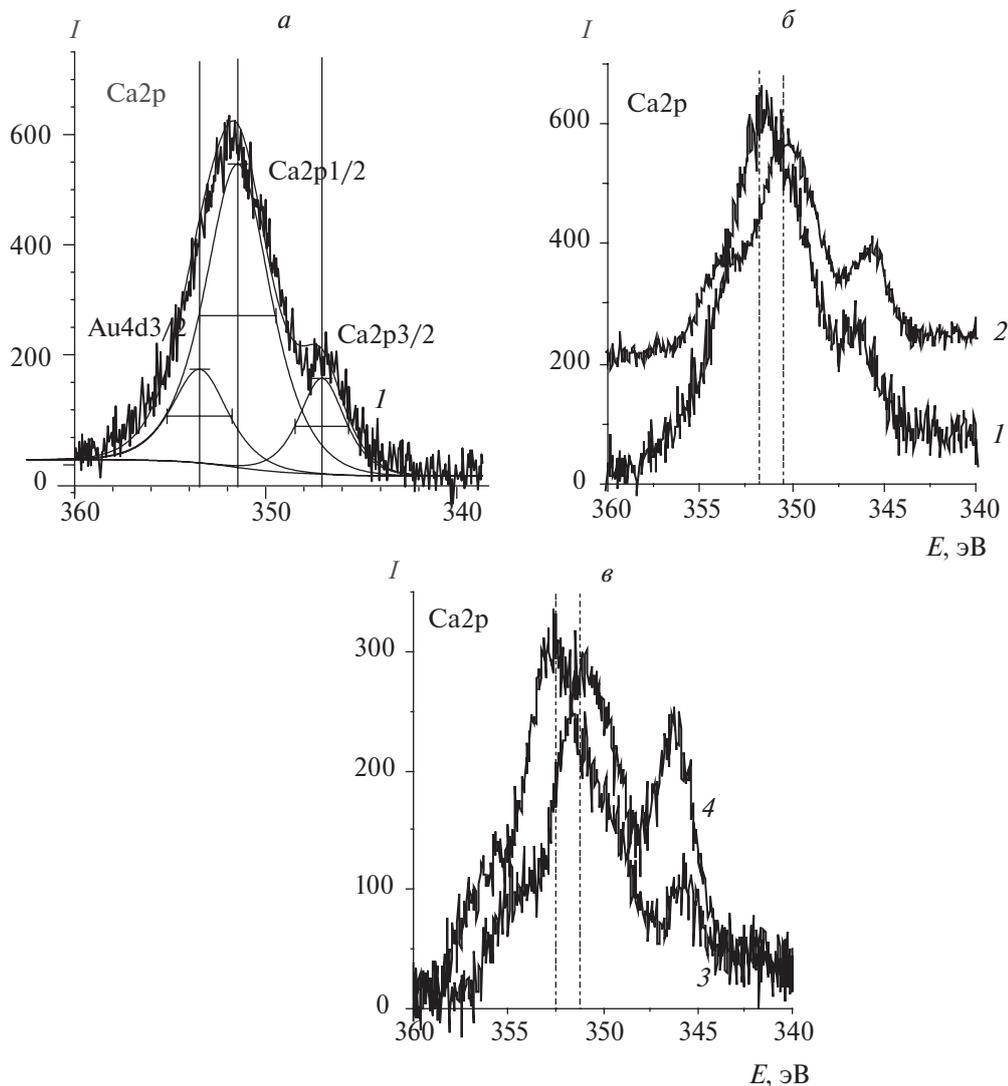


Рис. 2. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии элемента Ca2p исследуемых образцов: а – образец 1; б – сравнение образцов 1 и 2; в – сравнение образцов 3 и 4.

Важной характеристикой фильтрующих материалов для процессов водоподготовки является прочность гранул на истирание; этот показатель особенно важен для материалов пленочного типа. Прирост интенсивности компоненты CaCO₃ с энергией связи Ca2p3/2 и ее смещение $\Delta E_{\text{св}} \approx 1,5$ эВ в сторону низких энергий (см. рис. 2, в) отработанного сорбента-катализатора на основе доломита (образец 4) по сравнению с исходным (образец 3) свидетельствует об уменьшении толщины слоя модификатора с потерей активного кислорода в структуре оксида марганца.

Апробирован широкий спектр подходов для получения достоверной информации о валентном состоянии марганца, которое часто оказывается смешанным (разновалентным) [10 – 16]. Для определения валентности марганца руководствовались положением $Mn2p_{3/2}$ -уровня в энергетическом спектре, а также формой $2p$ линий, отражающей их сложную мультиплетную и сателлитную структуру, совместно с исследованием $O1s$ -уровня. Изучение состояния оксидных фаз на основе положений $O1s$ -уровня ограничено адсорбированной и структурной разновидностью O^{2-} , имеющей фиксированную степень окисления, так как сигналы от электрофильных форм перекрываются довольно интенсивными пиками OH^- - и CO_3^{2-} -группировок [15, 16].

Спектральные параметры, характеризующие валентное состояние $Mn2p$ и $O1s$ образцов, приведены на рис. 3, 4 и в табл. 1.

При разложении зарегистрированной РФС полосы $Mn2p_{3/2}$ -электронов образца 1 на составляющие выявлено (см. рис. 3, а), что пик с энергией связи 640,8 эВ соответствует марганцу в состоянии Mn^{2+} . Значение второй компоненты 642,6 эВ соответствует марганцу в состоянии Mn^{4+} . Приблизительное соотношение интенсивностей состояний марганца составляет $Mn^{2+} : Mn^{4+} = 1 : 0,65$. Помимо валентных интенсивных линий марганца присутствует дополнительный сигнал в районе 654 эВ, так называемый "shake up" сателлита, проявляющийся в спектрах соединений марганца, анализ которого затруднен вследствие многокомпонентного состава этих соединений.

Характер профиля фотоэмиссии сигнала $O1s$ (см. рис. 3, б) довольно сложен и после разложения на компоненты характеризуется тремя пиками с энергией связи: α_1 – пик с $E_{св} = 529,2$ эВ, α_2 – пик с $E_{св} = 531,3$ эВ, α_3 – пик с $E_{св} = 533,3$ эВ. Для удобства обсуждения далее будет использовано введенное обозначение для компонент $\alpha_1 - \alpha_3$, которым отвечает состояние кислорода, входящего в состав соответственно бинарного оксида, карбонатной группы и кристаллизационной воды. Соотношение интенсивностей компонент кислорода $I_1 : I_2 : I_3 = 0,8 : 1,0 : 0,77$ подтверждает весомый вклад характеристик подложки в распределение сигналов валентной зоны элементов, и сравнение распределения компонент марганца и кислорода позволяет отнести сигнал Mn^{2+} к составу подложки $CaCO_3 \cdot MnO$. Таким образом, судя по спектральным характеристикам (см. рис. 2, а, рис. 3, а, б), поверхность сорбента-катализатора на основе ОМОКР (образец 1) представлена кристаллической пленкой состава MnO_2 неравномерной толщины.

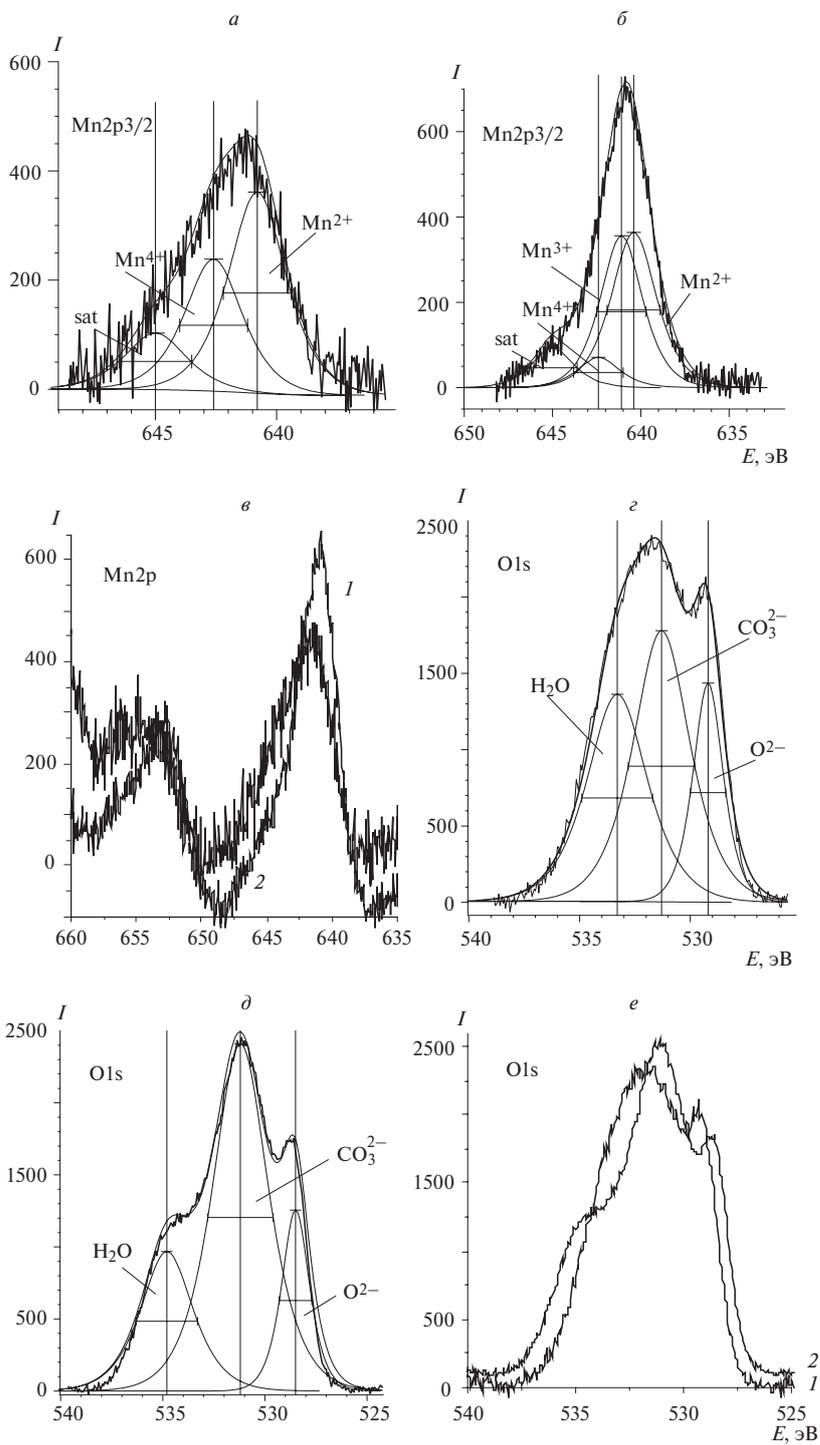


Рис. 3. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии элементов Mn2p и O1s: а, г – образец 1; б, д – образец 2; в, е – сравнение образцов 1 и 2.

Линия Mn2p3/2 отработанного сорбента-катализатора (см. рис. 3, б) имеет достаточно симметричную и широкую форму, что свидетельствует о присутствии компонент, близких по своей степени окисления. После разложения спектрального сигнала марганца обнаружены три компоненты. Пик с энергией 640,4 эВ соответствует соединениям марганца в состоянии Mn²⁺, пик 641,2 эВ – то же в состоянии Mn³⁺, пик 642,4 эВ – то же в состоянии Mn⁴⁺. Соотношение интенсивностей компонент марганца $I_1 : I_2 : I_3 = 1,0 : 1,0 : 0,3$ отражает снижение стехиометрии оксидов с потерей активного кислорода в системе. Так как вклад первой компоненты в результирующий спектр Mn2p3/2 определяется интенсивным сигналом MnO, входящего в состав подложки, поверхность образца 2 представлена преимущественно кристаллической пленкой состава Mn₂O₃.

Таблица 1. Спектральные параметры, характеризующие валентное состояние Mn2p и O1s исследуемых образцов

Образец	Mn2p3/2	HWHM*	I	O1s	HWHM*	I
1	640,8	1,4	369	529,2	0,8	1420
	642,6	1,4	242	531,3	1,5	1765
	645	1,5	103	533,3	1,6	1355
2	640,4	1,5	360	528,5	0,8	1255
	641,2	1,4	328	531,2	1,5	2455
	642,4	1,4	106	534,8	1,5	965
	645	1,4	74	–	–	–
3	641,1	1,3	691	528,8	0,94	1600
	645,2	1,75	795	531	1,7	640
	–	–	–	532,9	1	585
	–	–	–	534,3	1,5	695
	–	–	–	537,1	1,45	715
4	641	1,5	625	529	1	1835
	644	1,4	100	531	1,5	1610
	–	–	–	532,7	1,2	415
	–	–	–	535,6	1,5	490

*HWHM – половина ширины спектральной линии на полувывсоте.

Спектр кислорода O1s отработанного сорбента-катализатора на основе ОМОКР (образец 2) в сравнении со свежим сорбентом-катализатором (образец 1) претерпел существенное изменение контура валентной полосы (см. рис. 3, г, д). Из проведенного разложения спек-

тра на компоненты видно (см. рис. 3, *д*), что спектр представляет собой суперпозицию трех сигналов с энергиями связи: α_1 – пик с $E_{\text{св}} = 528,5$ эВ, α_2 – пик с $E_{\text{св}} = 531,2$ эВ, α_3 – пик с $E_{\text{св}} = 534,8$ эВ. Представленные выше сигналы относятся к узкому оксидному сигналу, пикам карбонатной группы, а также адсорбционной воды. Соотношение интенсивностей компонент кислорода $I_1 : I_2 : I_3 = 0,5 : 1,0 : 0,4$ с высокоинтенсивным сигналом карбонатной группы подтверждает предположения, изложенные по отношению к составу оксидных компонент на поверхности образца.

Несмотря на относительно низкое значение для энергии связи образца №3, который не характерен для состояния Mn^{4+} , присутствие высокоинтенсивного сателлита (см. рис. 4, *а*) свидетельствует о наличии высокоактивного кислорода, характерного для соединений состава MnO_2 , его основополагающего значения при формировании контура линии $\text{Mn}2p_{3/2}$.

Наблюдаемый РФС полосы кислорода $\text{O}1s$ (см. рис. 4, *з*) имеет сложную структуру и состоит из нескольких неэквивалентных состояний атомов в полученных оксидных пленках. Видно, что интегральный спектр $\text{O}1s$ разлагается на пять компонент: α_1 – пик с $E_{\text{св}} = 528,8$ эВ, α_2 – пик с $E_{\text{св}} = 531,0$ эВ, α_3 – пик с $E_{\text{св}} = 532,9$ эВ, α_4 – пик с $E_{\text{св}} = 534,3$ эВ, α_5 – пик с $E_{\text{св}} = 537,1$ эВ. Соотношение интенсивностей компонент кислорода $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 = 1,0 : 0,4 : 0,36 : 0,43 : 0,45$ отражает то, что кислород полученных оксидных пленок находится преимущественно в α_1 состоянии и соответствует бинарному оксиду. Компонента α_2 с $E_{\text{св}} = 531,0$ эВ соответствует кислороду карбонатной группы (входящей в состав подложки), α_4 – с $E_{\text{св}} = 534,3$ эВ – состоянию кристаллизационной воды, структурированной в систему оксида марганца. Значение компоненты α_5 с $E_{\text{св}} = 537,1$ эВ (аномально высокое для термостабильной кислородной формы) некоторые авторы [17, 18] относят к молекулярному кислороду, окклюдированному в межблочных или межзеренных пустотах оксидной пленки или интерфейсного слоя подложка – оксид. Окклюдирование кислорода возможно вследствие бурного роста оксида на поверхности, в результате чего молекулы кислорода оказываются запертыми в полостях и пустотах формирующегося оксида с гетерогенной морфологией. Эта форма близка к супероксидной структуре кислорода и подтверждает вышеизложенные выводы, относящиеся к состоянию марганца. Вследствие близости энергетических характеристик сигналов от поверхностных групп сложно разделить и дать однозначную оценку компоненте α_3 с $E_{\text{св}} = 532,9$ эВ из-за малого значения НWHM, равного единице.

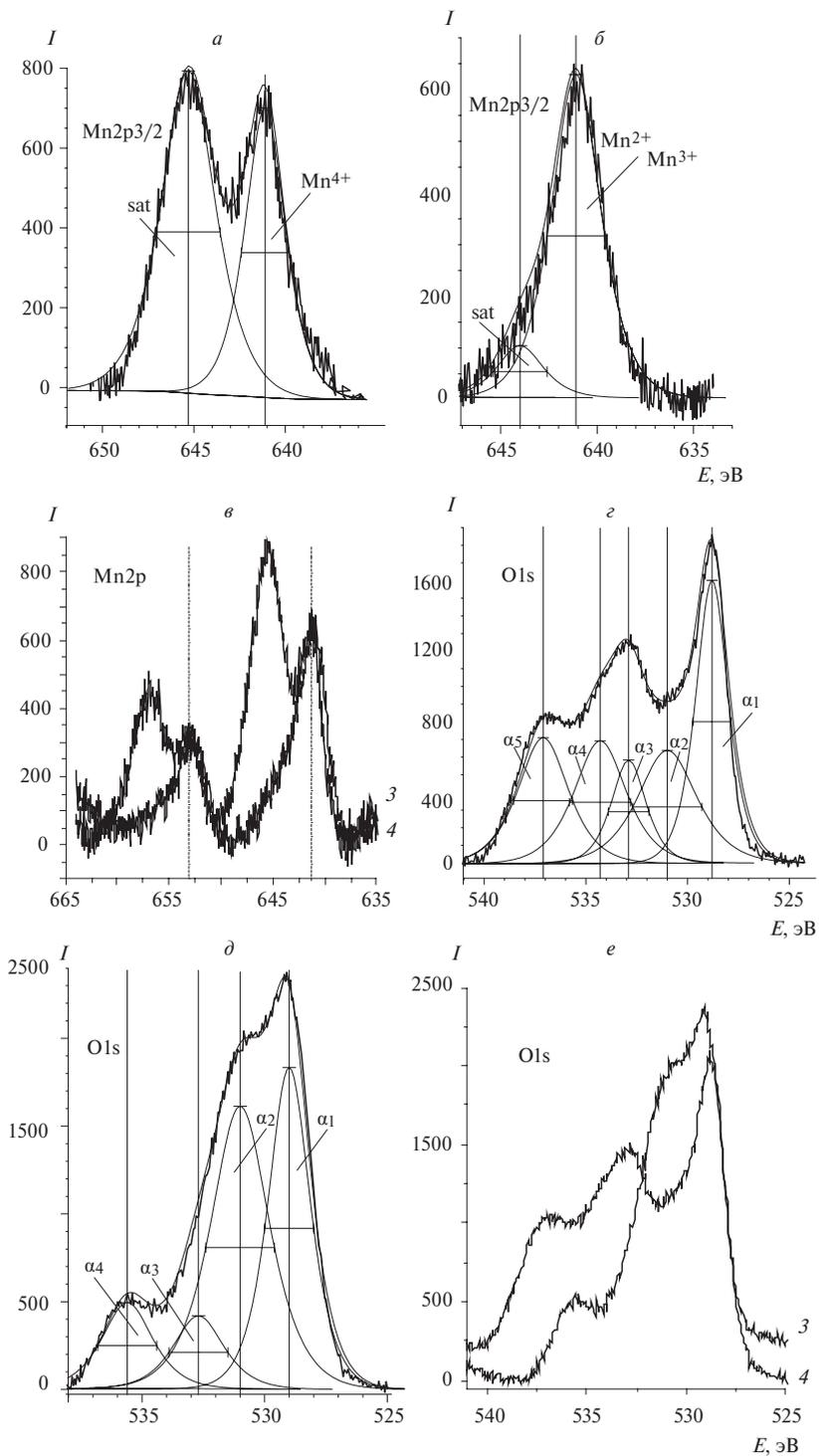


Рис. 4. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии элементов Mn2p и O1s: а, г – образцы 3; б, д – образцы 4; в, е – сравнение образцов 3 и 4.

Сама по себе величина $E_{\text{св}} = 532,9$ эВ указывает на существование химической связи между атомами кислорода O – O. Наиболее вероятно, что данная форма относится к кислороду в составе переходного слоя между подложкой и оксидной пленкой [17, 19]. Отсутствие сигнала при разложении полос O1s других образцов можно объяснить присутствием высокоинтенсивного достаточно широкого карбонатного пика, чтобы скрыть вклад данной связи в общий профиль кривой спектра (см. рис. 4, д).

Спектр Mn2p_{3/2} отработанного сорбента-катализатора на основе доломита (образец 4) может быть описан одним гауссовским профилем (см. рис. 4, б). Валентная линия имеет симметричную форму, полуширина пика на половине высоты составляет 1,5, энергия связи – 641 эВ. Эти параметры характерны для соединения Mn₃O₄ сложного оксида (Mn₂O₃ · MnO). В пользу данного утверждения свидетельствует сдвиг сателлита в сторону низких энергий, а также значение мультиплетного расщепления спектра $\Delta E = 11,4$ эВ, характерного для оксидов низкой степени окисления [10, 12, 16].

Асимметричная форма линий O1s образца 4 определяется многоэлектронными процессами. На рис. 4, д видно, что интегральный спектр O1s разлагается на четыре компоненты: α_1 – пик с $E_{\text{св}} = 529,0$ эВ, α_2 – пик с $E_{\text{св}} = 531,0$ эВ, α_3 – пик с $E_{\text{св}} = 532,7$ эВ, α_4 – пик с $E_{\text{св}} = 535,6$ эВ, интенсивности которых соотносятся как $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 1,0 : 0,88 : 0,23 : 0,27$. Исходя из полученных данных по разложению профиля линии O1s, обнаруженные пики могут быть отнесены к оксидным и карбонатным группам, а также адсорбированным парам воды. Наблюдается ощутимое сужение валентных полос O1s при сравнении свежего и отработанного образцов (см. рис. 4, е). При общем сокращении энергетической протяженности ее высокоэнергетического участка ≈ 5 эВ отсутствие пика с $E_{\text{св}} = 537,1$ эВ подтверждает вывод о глубоком отравлении пленки MnO₂ до критически низкого показателя с образованием Mn₃O₄.

Для описания механизмов деманганации существует схема коагуляции [20, 21], в которой материалы с оксидными марганцевыми структурами рассматриваются как твердый коагулянт. Известно, что соединения гидроксидов марганца Mn(OH)₃ и Mn(OH)₄ нерастворимы в воде, но легко окисляются кислородом воздуха до оксидов, поэтому отработанные сорбенты-катализаторы на основе ОМОКР

(образец 2) и доломита (образец 4) сушили при комнатной температуре в безвоздушной среде. При этом в исследованных спектрах O1s отработанных материалов отсутствуют интенсивные широкие сигналы, относящиеся к OH⁻-группам. Таким образом, подтвержден механизм каталитического окисления соединений марганца в водных растворах в процессах водоподготовки с применением синтезированных сорбентов-катализаторов.

Данные о составе поверхности исследуемых образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии и методом РФС, подтверждают результаты, описанные в [6, 8, 9, 22]. Сорбент-катализатор на основе ОМОКР демонстрирует лучшие окислительные и технические характеристики по сравнению с сорбентом-катализатором на основе доломита. Кристаллическая пленка MnO₂ за счет центров кристаллизации MnO, входящих в структуру подложки ОМОКР, состоит из крупных кристаллов MnO₂. Большой объем кристаллов обладает большим количеством подвижного кислорода в системе, что обуславливает наиболее заметную стойкость каталитическому отравлению при нестационарном режиме фильтрования с нехваткой кислорода в системе. Сродство центров кристаллизации с активным компонентом модификатора позволяет также получать материалы пленочного типа с высокой механической прочностью гранул.

Выводы. Методом РФС исследованы кристаллические пленки оксида марганца композитных материалов в свежем и отработанном состоянии. В ходе исследований была подтверждена эффективность модификации, при которой на поверхности подложек карбонатного типа формируется тонкопленочная кристаллическая структура MnO₂. В образцах сорбента-катализатора на основе доломита обнаружена форма молекулярного кислорода, потеря которого при отравлении оксидного слоя необратима. Выявлена зависимость структуры кристаллической пленки от природы подложки, которая оказывает влияние на технические характеристики сорбента-катализатора. Подтвержден механизм каталитического окисления соединений марганца в водных растворах с применением синтезированных сорбентов-катализаторов. Полученные данные о составе поверхности отработанных сорбентов-катализаторов позволят эффективно апробировать технические условия эксплуатации, ответственные за формирование автокаталитического режима окисления Mn²⁺.

Резюме. Досліджено кристалічні плівки оксиду марганцю композитних матеріалів методом РФС у свіжому та обробленому стані. Підтверджено ефективність модифікації, за якої на поверхні підложки карбонатного типу формується тонкоплівкова кристалічна структура MnO_2 . Встановлено залежність структури кристалічної плівки від природи підложки, яка чинить вплив на технічні характеристики сорбента-катализатора. Визначено механізм каталітичного окислення сполук марганцю у водних розчинах із застосуванням синтезованих сорбентів-катализаторів.

*I.V. Yakupova, A.V. Mamchenko, O.A. Savchenko,
N.N. Chernova, I.M. Kosygina*

INVESTIGATION OF STRUCTURE SURFACE OF THE SORBENT-CATALYST MODIFIED BY MnO_2 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Summary

The manganese oxide crystalline film of composite materials in original and modified condition was investigated by XPS. The modification effectiveness when the thin-film crystal structure of MnO_2 is formed on surface carbonate-type substrate was confirmed. The crystal structure film dependence on the substrate nature that influences sorbent-catalyst performance was established. The mechanism of manganese compounds catalytic oxidation in aqueous solutions with synthesized sorbent-catalyst usage was defined.

Список использованной литературы

- [1] *ДБН В.2.5-74:2013*. Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування. – Введ. 01.01.2014. – 291 с.
- [2] *МУ 2.1.4.2898-11*. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки. – Введ. 12.07.2011. – 20 с.
- [3] *ГОСТ Р 51641-2000*. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия. – Введ. 07.01.2001. – 12 с.
- [4] *Березовский П.В.* Экономическая оценка вторичных минеральных ресурсов. – СПб.: СПГГИ (ТУ), 2006. – 180 с.

- [5] *Моссур П.М., Негода С.В.* // Горный информ.-аналит. бюл. – 2007. – №6 – С. 299 – 307.
- [6] *Мамченко А.В., Якупова И.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Кий Н.Н.* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 4. – С. 66 – 70.
- [7] *Пат. 84108 Україна, МПК В01J 20/02, С02F 1/64* / В.В. Гончарук, О.В. Мамченко, М.М. Кий, Л.Г. Чернова, І.В. Місочка. – Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
- [8] *Matchenko A.V., Kiy N.N., Chernova L.G., Misochka I.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N4. – P. 191 – 197.
- [9] *Matchenko A.V., Yakupova I.V., Savchenko O.A., Chernova N.N.* // Rus. J. Appl. Chem. – 2012. – **85**, N 10. – P. 1501 – 1508.
- [10] *Хасса Г.* Физика тонких пленок: В 3-х т. – М.: Изд-во "Книга по требованию", 2012. – Т. 3. – 332 с.
- [11] *Nesbitt H.W., Banerjee D.* // Amer. Mineral. – 1998. – **83**. – P. 305 – 315.
- [12] *Kanaparthi R., Chen L., Chen F., Liu Y., Wang Z., Han Y.* // Catal. Today. – 2008. – **131**. – P. 477 – 482.
- [13] *Hussain S., Amade R., Jover E., Bertran E.* // Sci. World J. – 2013. – **8**. – P. 1 – 8. – Режим доступа: http://www.researchgate.net/publication/259354263_Water_Plasma_Functionalized_CNTsMnO2_Composites_for_Supercapacitors.
- [14] *Biesinger M.C., Payne B.* // Appl. Surface Sci. – 2011. – **257**. – P. 2717 – 2730.
- [15] *Kowalik M., Zalecki R., Kolodziejczyk A.* // Acta physico-polonica. – 2010. – **117**. – P. 277 – 280.
- [16] *Фетисов А.В., Кожина Г.А., Фетисов В.Б., Пастухов Э.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. – 2011. – **78**, № 2 – С. 261 – 266.
- [17] *Алехин А.П., Григал И.П., Гудкова С.А. и др.* // Тр. МФТИ. – 2011. – **3**, №3. – С. 22 – 29.
- [18] *Стадниченко А.И., Кощев С.В., Боронин А.И.* // Вест. Моск. ун-та, Сер.2. – 2007. – **48**, №6. – С. 418 – 426.
- [19] *Vogel E.M., Ahmed K.Z., Hornung B.* // IEEE Trans. Electron Devices. – 1998. – **45**. – P. 1350 – 1355.
- [20] *Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П.* Обезжелезивание и деманганация подземных вод: Учеб. пос. – Хабаровск: ДВГУПС, 1998. – 100 с.
- [21] *Сколубович Ю.Л., Войтов Е.Л., Сколубович А.Ю.* // Вест. Томск. гос. архитектур.-строит. ун-та. – 2013. – №4. – С. 243 – 251.
- [22] *Matchenko A.V., Savchenko O.A., Chernova N.N., Yakupova I.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N 4. – P. 169 – 175.

Поступила в редакцию 02.03.2015 г.