

УДК 546,26; 544,723
DOI 10.17223/24135542/10/1

Е.М. Полянская¹, О.П. Таран^{1,2}

¹ *Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*

² *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*

Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрования и РФЭС

Проведены обзор литературы об исследованиях химического состава поверхности углеродных материалов методами кислотно-основного титрования и РФЭС и экспериментальное сравнительное исследование качественного и количественного состава поверхностных групп восьми образцов окисленного различными окислителями (сухим и влажным воздухом, H_2O_2 , $NaClO$ и HNO_3) углеродного материала Сибунит-4©. Найдено частичное соответствие результатов, полученных методом РФЭС, с результатами, полученными методом титрования.

Ключевые слова: *углерод; окисление; активация; РФЭС; титрование.*

Введение

Углеродные материалы (УМ) благодаря их большому разнообразию, невысокой стоимости и хорошими адсорбционными свойствами широко используются во многих отраслях техники и в химической промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов. Кроме того, УМ являются наиболее подходящими сорбентами для очистки воды от различных примесей органической природы вследствие их гидрофобности, следовательно, несущественного поглощения основного компонента – воды. Тогда как многие другие известные сорбирующие материалы – глины, силикаты, цеолиты и др. – гидрофильны и, следовательно, мало пригодны для поглощения из воды, например, органических соединений именно потому, что энергия взаимодействия их с молекулами воды близка к энергии сорбции загрязнений или даже превышает ее. По этой же причине, а также ввиду высокой устойчивости к растворению в горячей воде, УМ являются хорошими носителями для катализаторов, используемых в каталитических процессах, осуществляющихся в водной среде. Перспективными каталитическими процессами являются, например, переработка возобновляемого растительного сырья в химические продукты и топливо, а также жидкофазная окислительная очистка сточных вод [1].

Активными центрами для сорбции и / или катализа, как правило, выступают кислородсодержащие группы на поверхности УМ. Хемосорбиру-

ванный кислород может находиться на поверхности углеродных материалов в составе карбоксильных, карбонильных, лактонных, фенольных, хинонных, эфирных, ангидридных, пиронных функциональных групп [2, 3]. Большая часть хемисорбированных атомов кислорода находится на боковых поверхностях графитовых слоев и в местах дефектов поверхности и входит в состав функциональных групп, показанных на рис. 1.

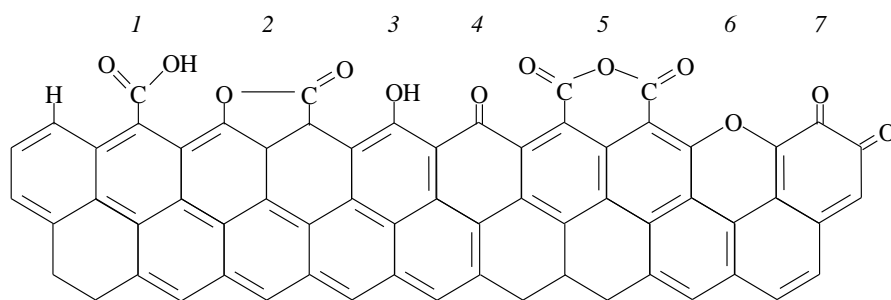


Рис. 1. Кислородсодержащие группы на поверхности углеродных материалов:
1 – карбоксильные; 2 – лактонные; 3 – фенольные; 4 – карбонильные;
5 – ангидридные; 6 – эфирные; 7 – хинонные

Карбоксильные группы 1, находящиеся рядом, могут образовывать карбоксильные ангидриды 5, а в соседстве с гидроксильной 3 или карбонильной 4 группами – структуру лактона 2. Одиночные гидроксильные группы на краях «ароматических» слоев приобретают фенольный характер, а находящиеся рядом карбонильные группы формируют хинонный тип групп 7. Наконец, кислород может замещать углерод на концах графитового слоя, образуя эфирный 6 или ксантеновый тип групп, который крайне трудно идентифицировать. Группы 1–3 и 5 обладают более или менее выраженными кислотными свойствами, однако константы кислотности могут варьировать на несколько порядков в зависимости от окружения [2]. Так, например, pK_a бензойной кислоты в растворе составляет 4,2, однако ковалентно прикрепленная к поверхности графита 4-гидроксифенильная группа имеет $pK_a = 6,45$, а к поверхности стеклоуглерода – 3,25 [4].

Карбонильные и эфирные группы, а также их сочетания, образующие пиронные структуры, носят основной характер (рис. 2). Ароматические π -электроны слоев графита тоже могут быть причиной основных свойств углерода [5, 6].

Для определения потенциальных областей использования различных УМ необходима информация об их физико-химических свойствах (влагоемкость, удельная поверхность, химическое состояние поверхности и т.д.). Исследование поверхностных свойств углеродных материалов не является тривиальной задачей ввиду сложности поверхностных функциональных групп и недостаточного понимания их поведения на углеродной поверхности. Элементный анализ является основным методом для получения информации о количественном распределении элементов.

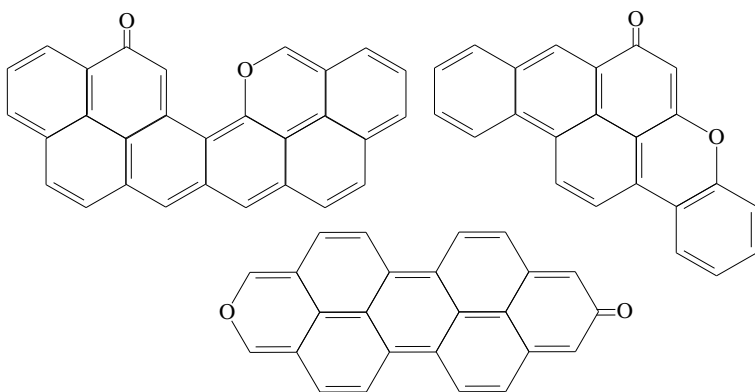


Рис. 2. Возможные структуры основных пиронных групп на поверхности графитового слоя

Кроме того, в настоящее время применяется ряд физико-химических методов, причем для получения более достоверной информации необходимо использовать несколько из нижеперечисленных методов и сравнивать полученные результаты между собой [7, 8]. Физико-химические методы, применяемые для исследования УМ: титрование основаниями различной силы [9, 10, 11], рентгеновская фотоэлектронная и инфракрасная спектроскопия, температурно-программируемая десорбция [2], электрохимические методы [12, 13], спектроскопия комбинационного рассеяния [14]. Методы определения значения рН суспензии углеродного материала [15] и значения рН точки нулевого заряда [16, 17] также могут применяться для суммарной оценки степени заполнения поверхности углеродных материалов кислотными или основными группами. Некоторые из перечисленных методов рассмотрены в обзоре [18].

Цель настоящей работы – анализ литературных данных об исследованиях поверхностных кислотных групп УМ методами кислотно-основного титрования и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также сравнительная проверка применимости этих методов для изучения качественного и количественного состава поверхностных групп окисленного различными способами графито-подобного УМ Сибунит-4©.

Анализ литературных данных

Определение концентрации поверхностных групп методом кислотно-основного титрования основаниями разной силы. Метод кислотно-основного титрования основаниями разной силы был предложен в 60-х гг. XX в. Х.-П. Бемом [19]. Метод основан на разнице констант кислотности поверхностных групп и, следовательно, различной силе взаимодействия с основаниями. В качестве титрантов обычно используют C_2H_5ONa (в этаноле) или CH_3ONa (в метаноле), $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$. При расчете коли-

чества кислородсодержащих групп на поверхности образцов принимается, что этилатом натрия титруются карбонильные ($pK_a = 13-19$), фенольные ($pK_a = 8-11$), лактонные ($pK_a = 7-9$) и карбоксильные группы ($pK_a = 3,3-6,4$), гидроксидом натрия – фенольные, лактонные и карбоксильные группы, карбонатом натрия – лактонные и карбоксильные, бикарбонатом натрия – только карбоксильные группы.

Достоинствами этого метода являются достаточно высокая точность, воспроизводимость результатов, довольно высокая чувствительность, возможность определить концентрации поверхностных групп, различающихся по своей природе, и отсутствие необходимости использовать очень сложное и дорогостоящее оборудование. К недостаткам можно отнести трудоемкость и длительность (все измерения проводятся в нескольких параллельных опытах, результат которых усредняется), а также необходимость использовать значительные количества образца.

В большинстве работ, имеющихся в литературе, авторы определяли общую объемную емкость по щелочи [20]. В некоторых работах использовали три титранта: NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$. Этилат натрия почти не применяли, поскольку для его использования необходим абсолютированный этанол, а в присутствии даже следовых количеств воды этилат разлагается на этанол и щелочь. В табл. 1 для примера приведены результаты определения количеств и природы поверхностных групп различных углеродных материалов, полученные методом титрования. Общее содержание кислотных групп на поверхности, рассчитанное из результатов титрования, колеблется в широких пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч мкмоль/г. Наименьшая общая концентрация групп среди приведенных в таблице необработанных УМ наблюдалась на поверхности синтетического материала серии Сибунит, а максимальная – углеродной ткани. Концентрация поверхностных групп для окисленных УМ выше, чем для исходных.

Таблица 1

Результаты кислотно-основного титрования основаниями разной силы углеродных материалов различного происхождения, а также подвергнутых разным методам обработки

№	Углеродный материал (предшественник, производитель)	NaOH, мкмоль/г	Na_2CO_3 , мкмоль/г	$NaHCO_3$, мкмоль/г	Ссылка
1	Сибунит (УВ, Омск)	40	10		[21]
	AR (кокос, Sutcliffe Speakman Carbon Ltd., Англия)	380	160		
	Norit SGM (топф, Norit, Нидердланды)	140	75		
	Anthralur (топф, Lurgi, Германия)	420	230		
2	CUDU1000 (персиковые косточки, Petrochil S.A., Чили)	410	350	130	[10]
	COX (CUDUокис. 6 М HNO_3 80°C, 1 ч)	1 180	990	430	
	COH (COX восстан. H_2 400°C 10,5 ч)	500	360	230	

Окончание табл. 1

№	Углеродный материал (предшественник, производитель)	NaOH, мкмоль/г	Na ₂ CO ₃ , мкмоль/г	NaHCO ₃ , мкмоль/г	Ссылка
3	FM250 (–, Charcoal Cloth Ltd., Англия)	1 600	1 160	1 140	[11]
	AN (FM250 окис. 1 М HNO ₃ кипен., 24 ч)	5 670	3 460	3 420	
	AH (FM250 окис. 30% H ₂ O ₂ , 48 ч)	1 640	1 280	1 220	
	AS (FM250 окис. насыщ. р-р (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ в H ₂ SO ₄ , 48 ч)	4 960	4 780	4 650	
	ACG80 (–, Active Carbon Ltd., Индия)	600	470	450	
	GN (ACG80 окис. 1 М HNO ₃ кипен., 24 ч)	1 880	910	770	
	GH (ACG80 окис. 30% H ₂ O ₂ , 48 ч)	1 020	580	330	
	GS (ACS80 окис. насыщ. р-р (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ в H ₂ SO ₄ , 48 ч)	1 600	910	720	
4	CI (–, Merck ref. #2514)	970	130	40	[22]
	CI-N (CI окис. 1 М HNO ₃ кипен., 24 ч)	1 420	450	280	
	CI-P (CI окис. 30% H ₂ O ₂ , 48 ч)	1 090	300	30	
	CI-S (CI окис. насыщ. р-р (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ в H ₂ SO ₄ , 48 ч)	1 660	430	150	
	CII (–, Warwick Benbassat, ref. #GH-6112, Испания)	650	0	0	
	CII-N (CII окис. 1 М HNO ₃ кипен., 24 ч)	1 060	540	510	
	CII-P (CII окис. 30% H ₂ O ₂ , 48 ч)	1 330	230	150	
	CII-S (CII окис. насыщ. р-р (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ в H ₂ SO ₄ , 48 ч)	1 600	560	530	

С использованием метода титрования показано, что в результате окисления различных УМ в абсолютно идентичных условиях получаются разные концентрации различных по природе групп в зависимости от свойств исходного УМ. Так, в работе [22] (см. табл. 1, № 4) при окислении углеродного материала CI 1 М HNO₃ в течение 24 ч концентрация карбоксильных групп составила менее 20% от общего числа кислотных групп на поверхности, тогда как в работе [11] (см. табл. 1, № 3) в тех же условиях окисления для материала FM250 – 60%.

Определение состава поверхностных кислородсодержащих групп углеродных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является широко используемым методом для исследования химического состава поверхностных групп углеродных материалов. Из спектров РФЭС могут быть получены соотношения атомов кислорода и углерода на поверхности. Более детальную информацию о поверхностных функциональных группах можно получить из разложения 1s сигналов кислорода или углерода. Однако корректное разложение указанных сигналов является нетривиальной задачей, поскольку они состоят из большого количества перекрывающихся линий низкой интенсивности. Кроме того, задача осложняется асимметричностью сигнала C1s, обусловленной графитовым каркасом. Поэтому необходимо сравнение результатов РФЭС с результатами, полученными другими методами. Недостатками метода являются необходимость использовать дорогостоящее оборудование и низкая чувствительность для углеродных образцов с малым содержанием кислорода. Далее приведем не-

сколько примеров исследования химического состояния поверхности УМ с использованием метода РФЭС.

В работе [23] исследовался несколькими способами, в том числе методом РФЭС, состав поверхностных групп трех углеродных материалов различного происхождения (СМ, СN и СС). Атомное соотношение О/С, определенное методом РФЭС, составило 0,029, 0,046 и 0,070 соответственно. Авторы разложили сигналы C1s и O1s. В спектре углерода кроме основной линии с энергией 284,5 эВ, соответствующей С=С связям графита, авторы выделили еще четыре линии, относящиеся к кислородсодержащим группам: 286,0 (–С–О – фенолы и эфиры), 287,0 (–С=О – карбонильные группы), 288,5 эВ (–СОО – карбоксильные, ангидридные и сложноэфирные группы) и 290,5 эВ (π – π^* переход на поверхности графита). Пять различных энергий связи выделили авторы в спектре кислорода: 530,0 эВ (неорганический кислород), 531,5 эВ (–С=О – карбонильные и хинонные группы), 532,9 эВ (–С–О – фенольные, лактонные), 533,9 эВ (карбоксильные группы) и 536,0 эВ (адсорбированная вода). Однако полученное из разложения спектра процентное соотношение поверхностных кислородсодержащих групп оказалось практически одинаково для разных образцов, хотя методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) было обнаружено заметное различие между этими образцами.

Поверхностные кислородные комплексы углеродных нановолокон (УНВ) исследовали методами ТПД, РФЭС и ИК-Фурье спектроскопии в работе [24]. Авторы проанализировали РФЭС спектры трех образцов: исходные УВН; УВН, окисленные в атмосфере воздуха при 500°C в течение 2 ч (УНВ_О); УВН, окисленные концентрированной HNO₃ при комнатной температуре 12 ч (УНВ_N). В спектрах окисленных образцов соотношение интенсивностей сигналов О/С оказалось существенно выше, чем для исходного углеродного материала (УНВ – 0,028, УНВ_О – 0,109, УНВ_N – 0,069), что свидетельствует об увеличении количества кислородных комплексов на поверхности. Разложение спектров C1s и O1s авторы проводили с помощью пяти пиков: C1s – 284,6 эВ (графит), 286,0–286,3 эВ (фенольные, спиртовые, эфирные и С=N группы), 287,3–287,6 эВ (карбонильные и хинонные группы), 288,8–289,6 эВ (карбоксильные и сложноэфирные группы), 290,5–291,2 эВ (карбонатные группы и адсорбированные СО и СО₂); O1s – 531,5–531,9 эВ (карбонильный кислород в хинонах), 532,3–532,8 эВ (карбонильный кислород в сложных эфирах и карбоксильных ангидридах и кислородный атом гидроксильных групп), 533,1–533,8 эВ (некарбонильный атом в сложных эфирах и ангидридах), 534,3–535,6 эВ (карбоксильные группы) и 536,0–536,5 эВ (адсорбированная вода). Авторы наблюдали хорошее соответствие между результатами, полученными методами ТПД, ИК и РФЭС, и сделали вывод о том, что в процессе окисления кислородом существенно увеличивается концентрация карбонильных, а азотной кислотой – карбоксильных групп.

Исследование влияния окислительной предобработки на химию поверхности активированного угля, используемого в качестве носителя для

катализатора на основе родиевого диаминового комплекса, проводилось в работе [25]. Активированный уголь марки NORIT окисляли азотной кислотой, пересульфатом аммония и воздухом при 350°C и исследовали методами ТПД и РФЭС. Спектры углерода и кислорода разлагали следующим набором энергий связи: C1s – 284,6 эВ (графит), 286,0–287,6 эВ (гидроксильные или эфирные группы), 287,3–287,6 эВ (карбонильные или хинонные группы), 288,0–288,5 эВ (карбоксильные или сложноэфирные группы); O1s – 531,2–531,6 эВ (карбонильный кислород кетонов и хинонов), 532,8–533,3 эВ (карбонильный кислород сложных эфиров и ангидридов, гидроксильные группы) и 534,1–535,5 эВ (карбоксильные группы). Полученные результаты подтвердили некоторые из заключений, сделанных на основе результатов ТПД, например то, что окислительная обработка водными растворами повышает количество карбоксильных групп и уменьшает количество хинонных комплексов. Однако авторы признали, что соответствие не слишком точное.

Комбинацию метода РФЭС и адсорбции красителя использовали в работе [26] для исследования модифицированного с помощью циклической вольтамперометрии пиролитического углерода. Спектр углерода, имеющий как минимум три заметных плеча на фоне пика графита, авторы разложили на восемь пиков, а спектр кислорода описали тремя: ~ 530,5, ~ 532,5 и ~ 535 эВ (адсорбированная вода). В заключение авторы отметили, что метод РФЭС хотя и полезен для определения присутствия и относительной концентрации поверхностных групп на углероде, но не подходит для количественных оценок содержания кислорода. Именно поэтому ими был применен химический метод, а именно адсорбция красителя.

Метод РФЭС с угловым разрешением и спектроскопию рассеянных ионов использовали в работе [27] для исследования поверхностных комплексов волокнистого углерода (BASF), окисленного азотной кислотой. Авторы наблюдали формирование карбонильных и карбоксильных групп в результате окисления и отмечали хорошую согласованность и дополняемость результатов, полученных указанными методами.

В работе [28] для исследования кислородсодержащих групп волокнистого углерода, обработанного пероксидом водорода и озоном, использовали комбинацию методов ТПД и РФЭС, выполненных в одной и той же вакуумной установке. Поскольку относительный вклад кислородсодержащих групп в спектр C1s оказался незначительным, авторы анализировали только O1s область спектра, которую раскладывали на четыре пика. Сравнение двух методов дало хорошо согласующиеся результаты. Различные группы были обнаружены на поверхности разным образом обработанных образцов: в основном нефенольные гидроксильные группы для образца активированного пероксидом водорода; карбоксильные для образца, активированного озоном.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о том, РФЭС спектры 1s кислорода и углерода могут быть использованы для исследования химического состава поверхности различных УМ, поскольку в литературе имеются

достаточные данные о соответствии энергии связи углерода и кислорода с химической природой кислородсодержащих групп на поверхности углерода. Отмеченные различия в оценке разными авторами надежности результатов метода РФЭС при изучении кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УМ может быть связано с разной концентрацией кислорода на поверхности УМ. Кроме того, энергия связи кислорода и углерода в составе даже одинаковых по природе функциональных групп может несколько отличаться в зависимости от таких факторов, как рядом расположенные функциональные группы и природа углеродного материала.

Таблица 2

Значение энергий связи поверхностных кислородсодержащих групп углеродных материалов по данным метода РФЭС (O1s и C1s)

Кислород		
Поверхностная группа	Энергия связи, эВ	Ссылки
	531,0	2, 27, 29
	531,2–531,9	23, 24, 25, 30, 31, 32
	532,0	33 (C=O, COOR)
	532,3–532,8	24
	532,8–533,3	23, 25, 27
	533,1–533,8	24, 30
	532,2–532,8	2, 24, 27, 31
	532,8–533,3	23, 25, 30
	533,5	33
	533,0	25
	534,8	30
Кето-енольная	533,3	2
	533,4	30
	534,0	23, 27
	534,2–535,4	2, 24, 25
	534,9	31
	535,5–536,1	2, 27, 30
	536,0–536,5	23, 24
Углерод		
	284,4	25
	284,5	23, 31
	284,6	24, 27, 30, 32, 33
	285,8	25, 31
	286,0–286,3	13, 23, 24, 27, 30, 32, 22
	286,9–287,1	31
	287,3–287,6	13, 24, 27, 30, 32, 33
	288,0–288,5	23, 32
	288,6–289,1	13, 24, 25, 27, 30
	290,1	33
П → π*	290,5	23

В табл. 2 приведены литературные данные об энергиях связи атомов кислорода и углерода, входящих в состав кислородсодержащих групп на

поверхности УМ. Анализ представленных данных показывает, что энергии связи, по сведениям разных авторов, для одних и тех же функциональных групп различаются от 1,0 эВ (карбонильные, хинные и C=O) до 2,0 эВ (COOR в сложных эфирах, ангидридах и адсорбированный O₂ или H₂O) для O1s и от 0,2 эВ (графит) до 2,1 эВ (карбоксильные и сложноэфирные группы) для C1s областей спектра. В то же время области спектра, отнесенные к различным видам групп, могут заметно перекрываться. Указанные факторы могут усложнять анализ РФЭС спектров УМ.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В настоящей работе без предварительной очистки использовались следующие реактивы: HCl (ос.ч., Сигма Тек), H₂SO₄ (ос.ч., Реактив), HNO₃ (ос.ч., Реахим), NaHCO₃ (х.ч., Реахим), Na₂CO₃ (≥ 99,5% (puriss), Fluka), NaNO₃ (Interchem), CaO (ч.д.а., Реахим), NaOH (98%, PA-ACS, Panreac, Испания), C₂H₅ONa (Acros), H₂O₂ (ос.ч., Реахим).

Для приготовления всех растворов использовалась вода, очищенная с помощью установки для очистки воды Milli-Q (Millipore, Франция).

Абсолютирование этанола проводили следующим образом: к 50 г CaO, прокаленного при 600°C, добавляли 200 мл 96%-ного этанола и оставляли на несколько дней в конической колбе с хлоркальциевой трубкой. Затем перегоняли в присутствии металлического магния.

В качестве исходного углеродного материала использовали мезопористый графитоподобный углеродный материал Сибунит-4 (C4) (Институт проблем переработки углеводородов, Омск).

Приготовление окисленных образцов Сибунита-4. Образцы C4-N110 и C4-N90 получали, окисляя Сибунит-4 азотной кислотой по методикам, которые были адаптированы из [34].

C4-N110. Навеску Сибунита-4 (50 г) помещали в реактор с обратным холодильником, добавляли 500 мл 6,5 М раствора HNO₃ (1 г/10 мл раствора HNO₃ = 50,1 г/500 мл) и доводили до кипения (температура кипения 108°C) на масляной бане (120°C). Кипятили в течение 1 ч с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Затем добавляли 500 мл воды, чтобы уменьшить температуру раствора и концентрацию кислоты. Удаляли раствор декантацией. Окисленный образец многократно промывали водой до достижения pH 5 в промывных водах. Образец сушили на воздухе в течение ночи при 100°C, затем при температуре 160°C в токе аргона.

C4-N90. Навеску Сибунита-4 (55 г) помещали в реактор с обратным холодильником, добавляли 150 мл раствора HNO₃ : H₂O = 1 : 2, нагревали на водяной бане до температуры 90°C, окисление проводили в течение 2 ч. После этого образец многократно промывали водой до отсутствия в промывном растворе следов нитрат-ионов, наличие которых определяли по реакции с дифенилсульфонатом натрия (чувствительность метода ~ 10⁻⁸ М). Образец сушили при температуре 160°C в токе аргона.

Методики окисления гипохлоритом натрия адаптированы из работ [35, 36]. Синтез образцов, окисленных гипохлоритом натрия (C4-C10,3 и C4-C13,5), проводили в круглодонной колбе с газоотводной трубкой и водным затвором при комнатной температуре. Образец сушили при температуре 160°C в токе аргона.

C4-C10,3. К навеске 50,1 г Сибунита-4 добавляли 500 мл 0,54 М раствора NaClO, суспензию перемешивали в течение 20 мин. Реакцию останавливали 1 М соляной кислотой. Образец многократно промывали водой до pH 5 и сушили в течение ночи при температуре 100°C, а затем при температуре 160°C в токе аргона.

C4-C13,5. Данный образец получали так же, как C4-C10,3, но время реакции увеличили до 3,5 ч.

Методики окисления Сибунита пероксидом водорода разработаны с использованием материалов работы [14].

C4-H0,5. К навеске Сибунит-4 (50,1 г) прибавляли 500 мл раствора 11 М (~ 33 вес. %) H₂O₂. Реакцию проводили при температуре 25°C в течение 30 мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Концентрация H₂O₂ в конце реакции составила 8,2 М. Образец отмывали водой до отсутствия пероксида водорода, который определяли по реакции с Ti(IV), сушили на воздухе при 100°C в течение ночи.

C4-H. Синтез данного образца проводили аналогично синтезу предыдущего образца, за исключением того, что навеску Сибунита брали 10 г, а количество раствора H₂O₂ – 50 мл, реакцию проводили в течение 48 ч. После 24 ч концентрация пероксида водорода составляла 0,94 М, после 48 ч H₂O₂ полностью разлагался. Сушили образец при температуре 160°C в токе аргона.

C4-O1. Навеску 50 г Сибунита-4 помещали в кварцевую ячейку, а ячейку – в печь, снабженную ПИД регулятором температуры. Ячейку продували аргоном в течение 30 мин при комнатной температуре, затем газовой смесью 1 об. % O₂ в Ar. Температуру ячейки повышали до 400°C со скоростью 2°C/мин и поддерживали в течение 2 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

C4-O20. Образец C4-O20 готовился аналогично образцу C4-O1, но в этом случае Сибунит-4 окисляли газовой смесью 20 об. % O₂ в N₂, которую насыщали парами воды, пропуская через сатуратор, термостатируемый при температуре 90°C. Окисление проводили в течение 4 ч при 450°C. Образец сушили в токе аргона при 160°C.

Исследование образцов физико-химическими методами. Исследование образцов при помощи РФЭС было проведено на фотоэлектронном спектрометре AXIS Ultra DLD (Kratos analytical / Shimadzu, Япония) с монохромным AlK α источником излучения (1 486,6 эВ). Образцы наносили на индиевую фольгу.

Коррекцию базовой линии производили с использованием алгоритма Ширли (Shirley-type). Оптимизацию спектра проводили с учетом несколь-

ких условий: энергии связи, соответствующие одинаковым поверхностным группам, для различных образцов не могли отличаться более чем на 0,1 эВ; все пики должны были иметь одинаковые значения ширины на полувысоте и быть симметричными; вклад функций Лоренца и Гаусса в суммарную форму пика должен был быть одинаков для всех компонентов. Оптимизацию осуществляли последовательными итерациями в соответствии с методом наименьших квадратов, пока для каждого спектра не было достигнуто значение статистического критерия $\chi^2 < 1$.

Кислотно-основное титрование основаниями различной силы проводили следующим образом. Углеродный материал в количестве 2–3 г суспендировали в 10 мл 0,2 М раствора основания (водные растворы NaOH, Na₂CO₃ или NaHCO₃ и раствор C₂H₅ONa в абсолютном этаноле) и выдерживали в течение ночи в закрытом сосуде. Углеродный материал отфильтровывали. Из раствора отбирали аликвоту 5 мл, которую добавляли к 25 мл 0,1 М HCl для того, чтобы нейтрализовать непрореагировавшее основание. Раствор анализировали методом обратного титрования 0,2 М раствором NaOH, используя автоматический потенциометрический титратор (АТР-02, Аквилон, Россия). Проводили три параллельных измерения, а результат усредняли. По такой же методике проводили холостое измерение (без углеродного материала). Количество функциональных групп на поверхности УМ вычисляли из разницы между количеством щелочи, израсходованной на холостое измерение и титрование УМ.

Результаты и их обсуждение

По методикам, описанным в экспериментальной части, из графитоподобного пористого УМ Сибунит-4 (C4) было приготовлено 8 образцов, окисленных различными окислителями (табл. 3): сухим и влажным воздухом при высокой температуре (C4-O1, C4-O20), пероксидом водорода низкой и высокой концентрации (C4-H0,5, C4-H), гипохлоритом натрия и высокой концентрации (C4-Cl0,3, C4-Cl3,5), азотной кислотой при 90 и 110°C (C4-N90, C4-N110).

Таблица 3

**Результаты исследования химического состава
поверхности окисленных углеродных образцов методом РФЭС**

Углеродный образец	C1s, ат. %	O1s, ат. %	N1s, ат. %	O1s/C1s
C4	98,1 ± 2,0	1,9 ± 0,1	Не идент.	0,019
C4-O1	96,4 ± 1,9	3,6 ± 0,2	Не идент.	0,037
C4-O20	95,4 ± 1,9	4,6 ± 0,2	Не идент.	0,048
C4-H0,5	96,6 ± 1,9	3,4 ± 0,2	Не идент.	0,036
C4-H	96,5 ± 1,9	3,5 ± 0,2	Не идент.	0,037
C4-Cl0,3	94,3 ± 1,9	5,8 ± 0,3	Не идент.	0,061
C4-Cl3,5	93,6 ± 1,9	6,3 ± 0,3	Не идент.	0,067
C4-N90	93,2 ± 1,9	6,3 ± 0,3	0,53 ± 0,03	0,067
C4-N110	93,0 ± 1,9	6,2 ± 0,3	0,83 ± 0,04	0,066

Определение количества и природы поверхностных функциональных групп образцов методом кислотно-основного титрования. Информация о количестве и природе функциональных групп на поверхности окисленных образцов была получена методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы. Суммарная удельная концентрация кислотных групп на поверхности углеродных материалов уменьшается в следующем ряду: C4-N110 (0,77 ммоль/г) > C4-Cl3,5 (0,65 ммоль/г) > C4-N90 (0,58 ммоль/г) > > C4-Cl0,3 (0,42 ммоль/г) > C4-O20 (0,36 ммоль/г) > C4-H (0,22 ммоль/г) > > C4-H0,5 (0,19 ммоль/г) > C4-O1 (0,10 ммоль/г) \approx C4 (0,10 ммоль/г).

Метод титрования основаниями разной силы дает возможность определить концентрации функциональных групп с различной силой кислотности (карбонильные, фенольные, лактонные и карбоксильные) (табл. 4). Высокие концентрации карбоксильных и лактонных групп обнаружены только на поверхности образцов, окисленных HNO_3 и NaOCl . Фенольные и карбонильные группы в той или иной степени присутствуют на поверхности всех образцов, в том числе и исходного C4. Исключение составляет образец C4-Cl0,3, который почти не содержит карбонильных групп. Окисление сухой газовой смесью, содержащей 1% кислорода, не привело к дополнительному формированию кислотных групп на поверхности Сибунита.

Исследование поверхности углеродных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследование химического состава поверхности окисленных образцов методом РФЭС показало, что в процессе обработки окислителями поверхность Сибунита модифицируется (см. табл. 3). При этом полученная концентрация кислорода на поверхности уменьшается в следующем ряду: C4-Cl3,5 \approx C4-N90 \approx C4-N110 > > C4-Cl0,3 > C4-O20 > C4-H \approx C4-O1 \approx C4-H0,5 > C4. Соотношение концентраций поверхностных атомов кислорода и углерода, оцененное для образцов, окисленных азотной кислотой и гипохлоритом натрия, более чем в три раза превосходит данное соотношение для исходного образца (C4); для образцов, обработанных пероксидом водорода и кислородом, это соотношение выше, нежели для C4, примерно в два раза. Результаты РФЭС коррелируют, хотя и не полностью, с результатами, полученными методом титрования. Так, ряды изменения концентраций поверхностных групп при исследовании окисленных образцов методами РФЭС и кислотно-основного титрования практически одинаковы, в то время как относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Например, сильно окисленные образцы C4-N110, C4-N90 и C4-Cl3,5 содержат (по результатам титрования) в 7,7, 5,8 и 6,5 раз больше кислородсодержащих групп на поверхности, чем исходный образец C4. Однако по результатам РФЭС количество кислорода на поверхности сильно окисленных образцов примерно втрое больше, чем на поверхности C4.

Для получения более детальной информации о составе поверхностных групп были проанализированы 1s сигналы углерода и кислорода и проведено сравнение спектров исходного УМ и окисленных образцов. Положение сигналов C1s и O1s было стандартизовано относительно положения сигнала графита, принятого за 284,5 эВ [25]. Сравнение C1s спектров исходного и

окисленных образцов Сибунита-4 проводилось в программе EasyPlot. Спектры модифицировались таким образом, чтобы добиться совпадения базовых линий спектров до и после основного пика и исключить ошибки, связанные с техническими особенностями снятия спектров. Обработанные спектры (рис. 3, *а*) содержат очень незначительные различия для исходного и окисленных образцов УМ, а их основной полосой является сигнал графита. Поэтому была предпринята попытка вычитания спектра исходного Сибунита из спектров окисленных образцов. Полученный результат, показанный на рис. 3, *б*, свидетельствует о том, что различия между спектрами настолько незначительны, что не могут быть достоверно интерпретированы, так как спектры вычитания некоторых образцов имеют пики ниже базовой линии.

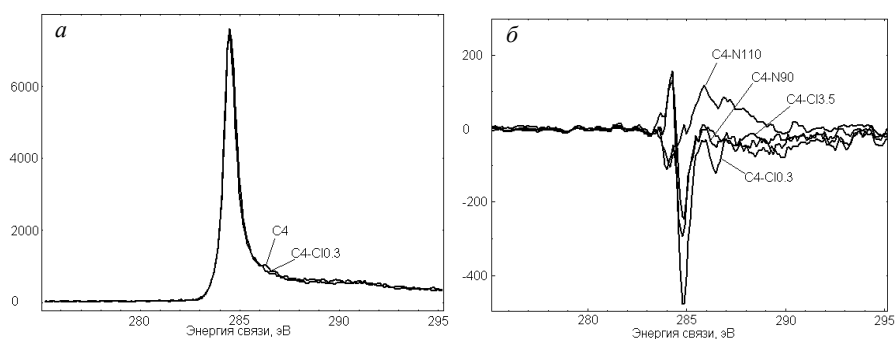


Рис. 3. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров C1s исходного Сибунита-4 и окисленных образцов: *а* – различие формы пика C1s образцов C4 и C4-ClO₃ после модификации спектра; *б* – результат вычитания спектра исходного образца C4 из спектров четырех наиболее окисленных образцов C4-N110, C4-Cl₃,5, C4-N90 и C4-ClO₃

Такая же методика была применена для анализа O1s спектров. В данном случае отличия в спектрах оказались гораздо более существенными, что продемонстрировано на рис. 4.

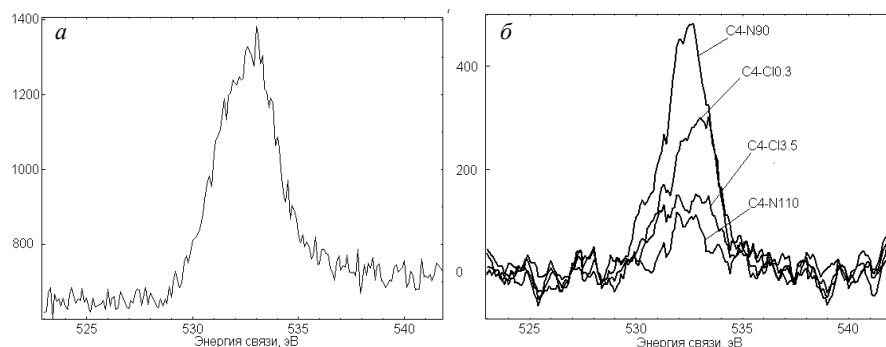


Рис. 4. Сравнение рентгеновских фотоэлектронных спектров O1s исходного Сибунита-4 и окисленных образцов: *а* – спектр O1s образца C4-N110; *б* – результат вычитания спектра исходного образца C4 из спектров четырех наиболее окисленных образцов C4-N110, C4-Cl₃,5, C4-N90 и C4-ClO₃ (по оси у отложена относительная интенсивность пиков)

Спектры O1s были обработаны с помощью программы XPSpeak. В результате были получены следующие оптимальные значения параметров: спектры хорошо описываются четырьмя пиками, расположенными на 531,3, 532,9, 533,4 и 536 эВ, значение ширины линии на полувысоте составляет 2,13 эВ, а вклад функции Лоренца в суммарную форму пика – 14% (рис. 5).

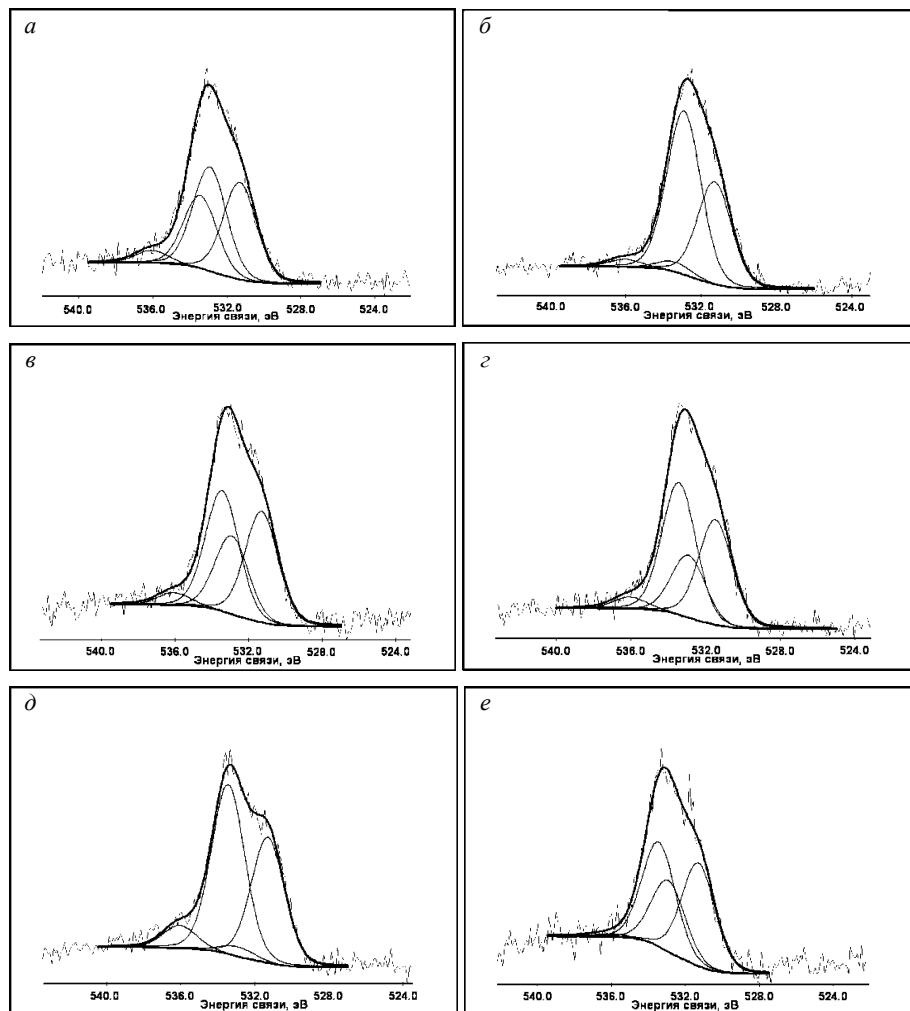


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры O1s некоторых окисленных образцов и исходного Сибунита-4, обработанные в программе XPSpeak: а – C4-N110; б – C4-N90; в – C4-Cl3,5; г – C4-Cl0,3; д – C4-O1; е – C4

Согласно литературным данным, энергия связи 531,3 эВ соответствует связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных и хинонных группах [23–25, 30–32], 532,9 эВ – связи COOR в сложноэфирных и ангидридных группах [23, 25, 27, 30] или

–С–О в спиртовых и фенольных группах [23, 25, 30], линия 533,4 эВ может быть отнесена к энергии связи некарбонильного атома кислорода в сложных эфирах, ангидридах и карбоксильных группах [29]. Однако большинство авторов линии спектров при 534–535 эВ относят к энергии связи карбоксильных групп [2, 23, 24, 25, 27]. Диапазон 535–536 эВ соответствует адсорбированной воде [2, 27, 30] (см. табл. 2). На основании площадей пиков были рассчитаны процентные содержания различных групп, представленных на поверхности окисленных углеродных образцов (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение результатов исследования окисленных углеродных образцов методом РФЭС (O 1s) и кислотно-основного титрования

Углеродный образец	РФЭС, %				Кислотно-основное титрование, %			
	531,3 эВ (–C=O)	532,9 эВ (–C–OH)	533,4 эВ (–COOR)	536,0 эВ (H ₂ O)	–C=O	–C–OH	–COOR	–COOH
C4	37	25	37	1	65	35	0	0
C4-O1	38	3	52	7	54	46	0	0
C4-H0,5	38	41	19	2	37	51	3	9
C4-Cl0,3	34	20	42	4	2	36	17	45
C4-Cl3,5	34	24	38	4	19	23	15	43
C4-N90	36	58	3	3	45	17	12	26
C4-N110	34	36	26	4	15	29	21	35

Проведено сравнение содержаний поверхностных групп, полученных из результатов РФЭС и кислотно-основного титрования (рис. 6).

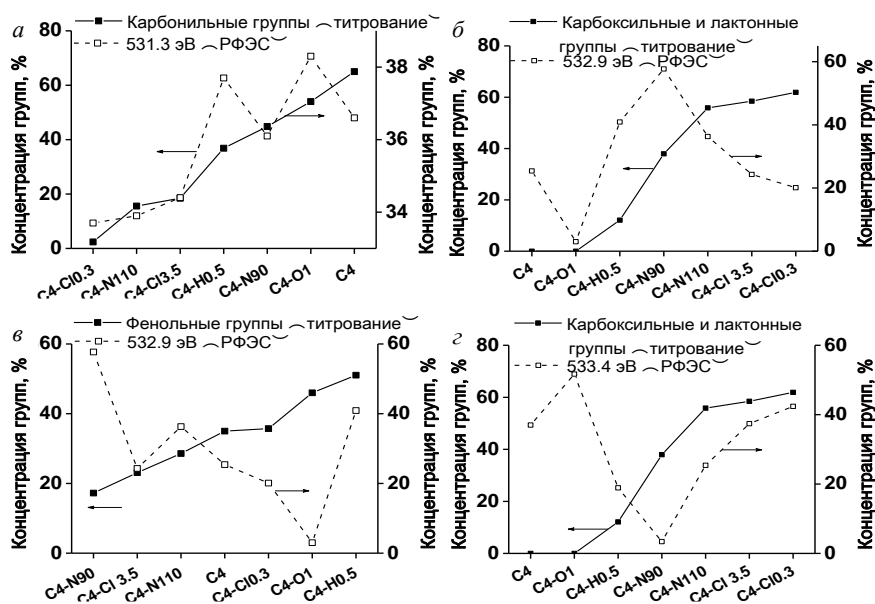


Рис. 6. Корреляции концентраций различных групп на поверхности углеродных материалов, определенные методами кислотно-основного титрования и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Наблюдается удовлетворительная корреляция интенсивности линии при 531,3 эВ с содержанием карбонильных групп на поверхности углеродных материалов, определенным методом кислотно-основного титрования (рис. 7, *а*). Для линии 532,9 эВ корреляция не наблюдалась ни с карбоксильными и лактонными (рис. 7, *б*), ни с фенольными группами (рис. 7, *в*). Количества карбоксильных и лактонных групп, определенные методом титрования, не коррелируют и с энергией связи 533,4 эВ.

В спектрах образцов, окисленных HNO_3 , наблюдаются рефлексy при 404–407 эВ, что может быть связано с необратимой адсорбцией нитрат-ионов на поверхности окисленного углерода (см. табл. 3), поскольку энергия связи азота, входящего в состав нитрогруппы, находится в диапазоне 405–406 эВ [37]. Кроме того, в спектрах образцов, окисленных гипохлоритом натрия, наблюдаются слабые сигналы при 199–202 эВ (соотношение сигнал/шум $\sim 1,5/1$), которые свидетельствуют о присутствии в составе образцов хлора в следовых количествах. Эти данные не могли быть получены другими физико-химическими методами [38].

Заключение

Проведенный обзор литературных данных о применении методов кислотно-основного титрования и РФЭС для определения химического состояния поверхности углеродных материалов позволил выделить возможности, преимущества и недостатки этих методов, а также обосновать необходимость одновременного использования этих методов и сравнения полученных результатов между собой для получения наиболее достоверной информации о качественном и количественном составе поверхностных функциональных групп УМ.

Экспериментальное сравнительное исследование качественного и количественного состава поверхностных групп восьми образцов окисленного различными окислителями (сухим и влажным воздухом, пероксидом водорода, гипохлоритом натрия и азотной кислотой) и при разных условиях графитоподобного УМ Сибунит-4© показало, что все использованные окислители, кроме сухого воздуха, обеспечивают образование на поверхности УМ значительного количества кислородсодержащих групп.

Найдено частичное соответствие результатов, полученных методом РФЭС, с результатами, полученными методом титрования. Ряды изменения концентраций поверхностных групп практически совпадают, но относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Обнаружена корреляция линии 531,3 эВ $\text{O}1s$ спектра с содержанием карбонильных групп на поверхности углерода. Для содержания спиртовых, карбоксильных и сложноэфирных групп корреляций с линиями в спектрах не обнаружено.

Таким образом, для получения наиболее точной информации о химической природе поверхности углеродного материала необходимо использование более широкого комплекса физико-химических методов.

*Исследование выполнено в рамках проекта государственного задания
V. 47.1.12 при поддержке РАН и ФАНО России.*

Литература

1. Таран О.П., Яшник С.А., Тарабанько В.Е., Кузнецов Б.Н., Пармон В.Н. Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде / под ред. О.П. Таран, В.Н. Пармона. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2017. 385 с.
2. Figueiredo J.F., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // *Carbon*. 1999. V. 37, № 9. P. 1379–1389.
3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon*. 1994. V. 32, № 5. P. 759–769.
4. Abiman P., Crossley A., Wildgoose G.G., Jones J.H. et al. Investigating the thermodynamic cause behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glass carbon surfaces // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 7847–7852.
5. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition // *Carbon*. 2004. V. 42, № 11. P. 2279–2284.
6. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162, № 2–3. P. 736–742.
7. Kinoshita K. *Carbon. Electrochemical and physicochemical properties*. New York : Wiley-Interscience, 1988. 533 p.
8. Wan Mohd Ashri Wan Daud, Houshamnd A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon // *J. Nat. Gas Chem*. 2010. V. 19, № 3. P. 267–279.
9. Fortuny A., Font J., Fabregat A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalysts // *Appl. Catal., B*. 1998. V. 19, № 3–4. P. 165–173.
10. Aguilar C., García R., Soto-Garrido G., Arriagada R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon // *Appl. Catal., B*. 2003. V. 46, № 2. P. 229–237.
11. Pradhan B.K., Sandel N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons // *Carbon*. 1999. V. 37, № 9. P. 1323–1332.
12. Bleda-Martínez M.J., Lozano-Castelló D., Morallón E., Cazorla-Amorós D. et al. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials // *Carbon*. 2006. V. 4, № 13. P. 2642–2651.
13. Moreno-Castilla C., Ferro-García M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I. et al. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments // *Langmuir*. 1995. V. 11, № 11. P. 4386–4392.
14. Qui N.V., Scholz P., Krech T., Keller T.F. et al. Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H₂O₂ as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene // *Catal. Commun.* 2011. V. 12, № 6. P. 464–469.
15. Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A. et al. Optimizing temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO // *Catal. Today*. 2009. V. 143, № 3–4. P. 341–346.
16. Preočanin T., Kallay N. Application of «Mass-titration» to determination of surface charge of metal oxides // *Croatia Chemica Acta*. 1998. V. 71, № 4. P. 1117–1125.
17. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acid and basic sites on carbons by various techniques // *Carbon*. 1999. V. 37, № 8. P. 1215–1221.
18. Shfeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2010. V. 89. P. 143–151.

19. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // *Advances in Catalysis* / ed. by E.E. Eley, H. Pines, P.B. Weisz. New York, London : Academic Press, 1966. V. 16. P. 179–274.
20. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbon. Kiev : Naukova Dumka, 1981.
21. Okhlopko L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrant M., Boehm H.P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides. Influence of pore structure of the support // *Appl. Catal.*, A. 2000. V. 204, № 2. P. 229–240.
22. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol // *Carbon*. 2005. V. 43, № 10. P. 2134–2145.
23. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A. et al. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 8166–8174.
24. Zhou J.-H., Dui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FTIR // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 785–796.
25. Keleme S.R., Freund H. XPS characterisation of Glassy-carbon surface oxidized by O₂, CO₂ and HNO₃ // *Energy Fuels*. 1988. V. 2. P. 111–118.
26. Georgiou P., Walton J., Simtzis J. Surface modification of pyrolyzed carbon fibers by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 1207–1216.
27. Desimoni E., Casella G.L., Morone A., Salvi A.M. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fiber surfaces and the cleaning of these surfaces // *Surf. Interface Anal.* 1990. V. 15, № 10. P. 627–634.
28. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. Combines XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers // *Carbon*. 2010. V. 48, № 6. P. 1835–1843.
29. Wildgoose G.G., Lawrence N.S., Leventis H.C., Jiang L. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphite powder and multiwalled carbon nanotubes covalently modified with Fast Black K: evidence for a chemical release mechanism via electrochemical reduction // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15, № 9. P. 953–959.
30. Gardner S.D., Singamsetty Ch.S.K., Booth G.L., He G.-R., Pittman Ch.U. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS // *Carbon*. 1995. V. 33. P. 587–595.
31. Xu T., Yang Sh., Lu J., Xue Q. et al. Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions // *Diamond Relat. Mater.* 2001. V. 10, № 8. P. 1441–1447.
32. Lemus-Yegres L.J., Such-Basáñez I., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C. Catalytic properties of a Ph-diamine complex anchored on activated carbon: effect of different surface oxygen groups // *Appl. Catal.*, A. 2007. V. 331. P. 26–33.
33. Darmstadt H., Roy Ch., Kakiaguine S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires // *Carbon*. 1994. V. 32, № 8. P. 1399–1406.
34. Kuzin I.A., Strashko B.K. Production and investigation of ion-exchange properties of oxidized carbons // *Rus. J. Appl. Chem.* 1966. V. 39. P. 603–608.
35. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts // *J. Catal.* 1997. V. 168, № 1. P. 104–109.
36. Haydar S., Moreno-Catilla C., Ferro-García M.A., Carrasco-Marín F. et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons // *Carbon*. 2000. V. 38, № 9. P. 1297–1308.
37. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q. et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbeneous materials during pyrolysis // *Carbon*. 1995. V. 33, № 11. P. 1641–1653.
38. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized Sibunit samples // *Catal. Ind.* 2010. V. 2, № 4. P. 381–386.

Информация об авторах:

Полянская Елена Михайловна, младший научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: pem11@yandex.ru

Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия), E-mail: oxanap@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 10, 6-26. DOI: 10.17223/24135542/10/1

Е.М. Polyanskaya¹, О.Р. Taran^{1,2}

¹ Borekov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

² Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation)

Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS

The literature on the application of acid-base titration and XPS methods to determine the chemical state of the surface of carbon materials was reviewed and the possibilities, advantages, and disadvantages of these methods discussed. Simultaneous use of these methods and comparison of the results was justified to obtain the most reliable information on the qualitative and quantitative composition of the surface functional groups of carbon materials.

An experimental comparative study was conducted of the qualitative and quantitative composition of the surface groups of eight samples oxidized with various oxidants (dry and wet air, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and nitric acid) and under different conditions of the graphite-like carbon of the Sibunit series. The application of all the oxidants except of dry air produced a significant number of oxygen-containing groups on the surface of the carbon.

The results obtained by the XPS method and the results obtained by the titration method partially corresponded. The series of changes in the concentration of surface groups nearly coincided, but the relative concentrations of the detectable oxygen differed markedly. A correlation was found between the 531.3 eV line of the O1s spectrum and the content of carbonyl groups on the carbon surface. There were no correlations with lines in the spectra for the content of alcohol, carboxyl, and ester groups.

Thus, to obtain the most accurate information about the chemical nature of the surface of a carbon material, it will be necessary to use a wider set of physicochemical methods.

Key words: carbon; oxidation; activation; XPS; titration.

References

1. Taran O.P., Yashnik S.A., Taraban'ko V.E., Kuznetsov B.N., Parmon V.N. Heterogeneous catalytic oxidation of water and organic substances in an aqueous medium / eds. Taran O.P., Parmon V.N. Novosibirsk: Publishing house of SB RAS, 2017. 385 p.
2. Figueiredo J.F., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379–1389.

3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 1994;32(5):759–769.
4. Abiman P., Crossley A., Wildgoose G.G., Jones J.H. et al. Investigating the thermodynamic cause behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified graphite and glass carbon surfaces. *Langmuir*. 2007;23:7847–7852.
5. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon*. 2004;42(11):2279–2284.
6. Santos V.P., Pereira M.F.R., Faria P.C.C., Órfão J.J.M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 2009;162(2-3):736–742.
7. Kinoshita K. Carbon. Electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley-Interscience, 1988. 533 p.
8. Wan Mohd Ashri Wan Daud, Houshamnd A.H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J. Nat. Gas Chem.* 2010;19(3):267–279.
9. Fortuny A., Font J., Fabregat A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalysts. *Appl. Catal., B*. 1998;19(3-4):165–173.
10. Aguilar C., García R., Soto-Garrido G., Arriagada R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. *Appl. Catal., B*. 2003;46(2):229–237.
11. Pradhan B.K., Sandel N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1323–1332.
12. Bleda-Martínez M.J., Lozano-Castelló D., Morallón E., Cazorla-Amorós D. et al. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon*. 2006;4(13):2642–2651.
13. Moreno-Castilla C., Ferro-García M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I. et al. Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments. *Langmuir*. 1995;11(11):4386–4392.
14. Qui N.V., Scholz P., Krech T., Keller T.F. et al. Multiwalled carbon nanotubes oxidized by UV/H₂O₂ as catalyst for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. *Catal. Commun.* 2011;12(6):464–469.
15. Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A. et al. Optimizing temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal. Today*. 2009;143(3-4):341–346.
16. Preočanin T., Kallay N. Application of “Mass-titration” to determination of surface charge of metal oxides. *Croatica Chemica Acta*. 1998;71(4):1117–1125.
17. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F. On the characterization of acid and basic sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 1999;37(8):1215–1221.
18. Shfeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2010;89:143–151.
19. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups. In *Advances in Catalysis* (ed. by Eley E.E., Pines H., Weisz P.B.). New York, London: Academic Press. 1966;16:179–274.
20. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbon. Kiev: Naukova Dumka, 1981. (In Russian)
21. Okhlopko L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrant M., Boehm H.P. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides. Influence of pore structure of the support. *Appl. Catal., A*. 2000;204(2):229–240.
22. Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A. et al. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. *Carbon*. 2005;43(10):2134–2145.
23. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A. et al. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47:8166–8174.

24. Zhou J.-H., Dui Z.-J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.-C., Yuan W.-K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FTIR. *Carbon*. 2007;45:785–796.
25. Keleme S.R., Freund H. XPS characterisation of Glassy-carbon surface oxidized by O₂, CO₂ and HNO₃. *Energy Fuels*. 1988;2:111–118.
26. Georgiou P., Walton J., Simtzis J. Surface modification of pyrolyzed carbon fibers by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. *Electrochimica Acta*. 2010;55:1207–1216.
27. Desimoni E., Casella G.L., Morone A., Salvi A.M. XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fiber surfaces and the cleaning of these surfaces. *Surf. Interface Anal.* 1990;15(10):627–634.
28. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. Combines XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. *Carbon*. 2010;48(6):1835–1843.
29. Wildgoose G.G., Lawrence N.S., Leventis H.C., Jiang L. et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphite powder and multiwalled carbon nanotubes covalently modified with Fast Black K: evidence for a chemical release mechanism via electrochemical reduction. *J. Mater. Chem.* 2005;15(9):953–959.
30. Gardner S.D., Singamsetty Ch.S.K., Booth G.L., He G.-R., Pittman Ch.U. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon*. 1995;33:587–595.
31. Xu T., Yang Sh., Lu J., Xue Q. et al. Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions. *Diamond Relat. Mater.* 2001;10(8):1441–1447.
32. Lemus-Yegres L.J., Such-Basáñez I., Román-Martínez M.C., Salinas-Martínez de Lecea C. Catalytic properties of a Ph-diamine complex anchored on activated carbon: effect of different surface oxygen groups. *Appl. Catal. A*. 2007;331:26–33.
33. Darmstadt H., Roy Ch., Kakiaguine S. ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires. *Carbon*. 1994;32(8):1399–1406.
34. Kuzin I.A., Strashko B.K. Production and investigation of ion-exchange properties of oxidized carbons. *Rus. J. Appl. Chem.* 1966;39:603–608.
35. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts. *J. Catal.* 1997;168(1):104–109.
36. Haydar S., Moreno-Catilla C., Ferro-García M.A., Carrasco-Marín F. et al. Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon*. 2000;38(9):1297–1308.
37. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q. et al. Evolution of nitrogen functionalities in carbaceous materials during pyrolysis. *Carbon*. 1995;33(11):1641–1653.
38. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized Sibunit samples. *Catal. Ind.* 2010;2(4):381–386.

Information about the authors:

Polynskaya Elena M., Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation): pem11@yandex.ru

Taran Oxana P., Lead Scientist, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University Sciences (Novosibirsk, Russian Federation): E-mail: oxanap@catalysis.ru