На правах рукописи

BJofunt-

Горшков Владислав Сергеевич

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И МЕДИ В ИОНООБМЕННЫХ МАТРИЦАХ (МФ-4СК, КУ-23) В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж - 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Кравченко Тамара Александровна

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», профессор кафедры физической химии.

Котельникова Татьяна Александровна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», старший научный сотрудник кафедры физической химии.

Ведущая организация:

ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)»

Защита состоится 26 февраля 2015 г. в 16⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте www.science.vsu.ru/disser.

Автореферат разослан "__ " декабря 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Ceren-

Семенова Галина Владимировна

Актуальность темы исследования. Активное развитие современной физической химии наночастиц металлов связано с возможностью интенсификации химических и электрохимических реакций, таких как реакция восстановления кислорода, в которой заинтересованы многие отрасли промышленности для использования окислительных свойств кислорода, а также защиты от кислородной коррозии.

Одним из эффективных способов удаления молекулярного кислорода из воды является его восстановление на зернистом слое нанокомпозитов (НК) дисперсный металл (Ag, Cu, Bi, Ni) – ионообменная матрица. Кислород восстанавливается за счет окисления наночастиц металла. Химические свойства металлического компонента, размерный и ионообменный факторы играют определяющую роль в кинетике и динамике процесса редокс-сорбции.

При катодной поляризации восстановление кислорода происходит за счет электрического тока в основном на поверхности НК, тогда как в порах продолжается процесс окисления наночастиц. В рамках внешнедиффузионных ограничений показана целесообразность послойной катодной поляризации, проведен теоретический расчёт динамики редокс-сорбции (Л.А. Шинкевич, 2012). Экспериментального обоснования расчета, однако, не дано; химические свойства НК, размерный и ионообменный факторы не выявлены, что и определило постановку цели настоящей работы.

Исследования по теме выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект 675), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-08-00174_a, 14-08-00610_a).

Цель работы: определение роли размерного и ионообменного факторов в кинетике и динамике восстановления растворенного в воде кислорода на нано-композитах металлов (Ag, Cu) с ионообменными матрицами (МФ-4СК, КУ-23) в условиях катодной поляризации.

Основные задачи исследования:

1. Исследование кинетики переноса заряда в процессе восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде с тонкопленочным нанокомпозитом металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30.

2. Исследование кинетики диффузионного переноса в процессе восстановления кислорода на вращающемся электроде с поляризацией единичного зерна нанокомпозита металл (Ag, Cu) – ионообменник КУ-23.

3. Исследование динамики восстановительной сорбции кислорода из воды на зернистом слое нанокомпозита металл (Ag, Cu) – ионообменник КУ-23 при катодной поляризации.

4. Разработка рекомендаций по организации процесса глубокого обескислороживания воды в сорбционно-мембранных электролизерах при катодной поляризации.

Научная новизна работы:

Обнаружено повышение предельного внешнедиффузионного тока при электровосстановлении кислорода за счет металлического компонента в тонкопленочном композитном материале дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь (АУ) Norit DLC Supra 30. Повышение тока связано с возрастанием числа электронов, участвующих в реакции, уже при достаточно малом содержании металла (~0.3 масс.%). Присутствие наночастиц металла в композите приводит к переходу от двухэлектронного механизма реакции, характерного для углеродного компонента, к четырехэлектронному, свойственному компактным металлам. Контролирующей является стадия внешнедиффузионного переноса кислорода с частичным вкладом стадий внутридиффузионного переноса кислорода И переноса заряда. Значения плотностей токов обмена $(i_0 = (0.1 \div 2.0) \cdot 10^{-6} \text{A/m}^2)$, рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности, свидетельствуют о каталитической активности композитов Ме(Ад, Cu)/МФ-4СК/АУ в реакции электровосстановления кислорода, обусловленной наличием наночастиц серебра и меди.

• Установлено, что предельный ток по кислороду, полученный на единичном сферическом зерне нанокомпозита металл-ионообменник с высоким содержанием металлического компонента (30÷60 масс.%) в потенциодинамическом режиме поляризации, соответствует четырехэлектронному механизму реакции и практически не зависит от размера частиц металла (Ag, Cu) и ионной формы (H⁺, Na⁺) полимерной матрицы (KУ-23), что отвечает лимитирующей стадии внешнедиффузионного переноса кислорода, если нет существенного влияния внутренних стадий за счет образования твердофазных или адсорбционных продуктов окислительно-восстановительных реакций.

• Установлено, что при гальваностатической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов металл-ионообменник предельным током в силу неравномерности распределения концентрации кислорода по высоте процесс лимитируется стадией внешней диффузии в нижней части слоя (на выходе воды), а на остальной части слоя имеет место диффузионно-кинетический контроль. В допредельном режиме поляризации проявляется влияние природы металлических наночастиц, выражающееся в различных скоростях внутренних стадий, вследствие чего в начальный период на зернистом слое нанокомпозитов Cu⁰·KУ-23 уровень редокссорбции кислорода ниже, чем на Ag⁰·KУ-23. В основном периоде в системе устанавливается стационарное состояние.

• Вытеснение процесса во внешнедиффузионную область достигнуто разделением зернистого слоя на ступени малой высоты (1.5·10⁻² м), каждая из которых поляризуется своим током, близким к предельному диффузионному по кислороду. Реализация такого режима позволяет наиболее полно осуществить редокссорбцию кислорода, растворенного в воде.

Практическая значимость работы. Впервые реализован непрерывный процесс обескислороживания воды с заданным уровнем в многоступенчатом сорбционно-мембранном электролизере (патент № 105284 RU) при катодной поляризации зернистого слоя нанокомпозита Cu⁰·KУ-23(H⁺). Анодные камеры установки были заполнены сульфокатионообменником КУ-23 в водородной форме для снижения электрического сопротивления и в качестве источника необходимых для проведения процесса ионов H⁺.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием в проведенных экспериментах современного экспериментального оборудования и комплексов программного обеспечения. Полученные результаты дублировались на независимом оборудовании и согласовывались с известными данными литературы. Физические методы исследований проводились в специализированных центрах (Центр коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета, Центр коллективного пользования «Наноэлектроника и нанотехнологические приборы» Воронежского государственного технического университета).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Возрастание плотности предельного диффузионного тока на нанокомпозитах Me(Ag, Cu)/MФ-4CK/AУ связано с изменением механизма процесса электровосстановления кислорода от двухэлектронного до смешанного, при котором вклад четырехэлектронного механизма обусловлен протеканием каталитической реакции на наночастицах металлов.

2. Процесс электровосстановления кислорода на единичном зерне нанокомпозита Me(Ag, Cu)·KУ-23 лимитируется внешней диффузией молекулярного кислорода, и предельный ток по кислороду практически не зависит от размерного и ионообменного факторов.

3. Редокс-сорбция кислорода на зернистом слое нанокомпозита Me(Ag, Cu)·КУ-23, поляризуемом током, близким к предельному диффузионному на выходе из слоя, осложнена внутренними стадиями вследствие диффузионнокинетического контроля на основной части слоя.

4. Проведение процесса редокс-сорбции на ступенчато-поляризуемом зернистом слое нанокомпозита токами, близкими к предельным диффузионным, позволяет увеличить стационарный ток, за счет чего повышается степень обескислороживания воды при сохранении заданной высоты зернистого слоя.

Личный вклад автора. Диссертационная работа была выполнена автором на кафедре физической химии Воронежского государственного университета. Все данные, представленные в работе, получены автором лично и при его непосредственном участии. Автором проведено изучение выбранных методов исследований, совместно с научным руководителем проведен анализ и обоснование полученных результатов, даны формулировки выводов и положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 35th, 36th, 38th, 39th и 40th International Conference "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes" (Краснодар-Туапсе, 2009, 2010, 2012, 2013, 2014), V и VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН (Воронеж – 2010, 2012), 61-st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry from Biology to Physics" (Nice, 2010), 9-th International Frumkin Symposium "Electrochemical Technologies and Materials

for 21-st Century" (Москва, 2010), XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, из которых 5 статей в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ, и 10 тезисов докладов. Получен патент РФ на полезную модель.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы и изложена на 148 страницах, содержит 42 рисунка, 17 таблиц. Список литературы содержит 224 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дан обзор литературы, в котором приведена общая характеристика нанокомпозитов металл-полимер, рассмотрена в общих чертах кинетика редокс-сорбции кислорода на таких материалах. Описаны известные данные по реакции электровосстановления кислорода на компактных Ag- и Cu-электродах. Приведен подробный анализ литературы, в которой рассмотрены особенности протекания процесса на специфических электродных материалах, таких как дисперсные наночастицы металлов в полимерных ионообменных и углеродных матрицах. Изучены и кратко охарактеризованы современные используемые и перспективные методы обескислороживания воды.

Во второй главе дано обоснование выбора объектов исследования, описаны методы химического синтеза наночастиц металлов (Ag, Cu) в композит перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК с активным углем Norit DLC Supra 30, а также в зернистый макропористый сульфокатионообменник КУ-23. Приведены физико-химические свойства используемых матриц. Описаны физические и физико-химические методы анализа структуры и морфологии получаемых материалов, такие как сканирующая, просвечивающая электронная и атомносиловая микроскопии (СЭМ, ПЭМ, АСМ), рентгенофазовый и энергодисперсионный анализ (РФА, ЭДА). Для проведения электрохимических исследований тонкой пленки или единичного зерна НК использовались потенциостаты IPC-Compact (НТФ «Вольта», Санкт-Петербург) и Elins P-8nano (ООО «Элинс», Черноголовка) и установка с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 (НТФ «Вольта», Санкт-Петербург). Для проведения исследований динамики обескислороживания воды использовался запатентованный сорбционно-мембранный электролизер собственного изготовления.

В третьей главе исследована кинетика стадии переноса заряда в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на тонких пленках нанокомпозитов металл (Ag, Cu) – перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30. Методом ПЭМ обнаружены частицы металлов размерами до 5 нм, распределенные по матрице разрозненно и неравномерно.

Энергодисперсионным анализом (ЭДА) показано, что при 13 масс.% содержании мембраны МФ-4СК в композите доля осаждаемого металла составляет ~0.30 масс.% и не изменяется от числа последующих циклов ионообменного насыщения-восстановления. Можно сделать вывод о том, что

основная часть металла осаждается возле ионогенных центров мембраны. Характеристика полученных металлсодержащих композитов приведена в табл. 1.

Таблица 1.

Экспериментальные значения электрохимически активной площади поверхности S _{эа} и фактора
шероховатости f для исследуемых нанокомпозитных электродов Me/MФ-4CK/AУ. Геометриче-
ская плошаль поверхности электрода $S_{\text{reom}} = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

		Массовая доля	Удельная масса	Электрохимически	Фактор
Система	Восстано-	осажденного	осажденного	активная площадь	шерохова-
Система	витель	металла	металла	поверхности	тости
		<i>W</i> , масс %	$m_{ m yg}$, г/м ²	$S_{ m 3a}$ ·10 ⁴ , м ²	f
Ад/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	0.25±0.09	3.2	21.5±3.8	77
Ад/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	0.30±0.09	3.2	23.0±4.1	82
Си/МФ-4СК/АУ	$Cu/M\Phi-4CK/AY$ N_2H_4 0.2		1.9	6.7±1.1	24
Cu/MФ-4CK/AУ NaBH ₄ 0		0.24±0.07	1.9	6.8±1.3	24

Экспериментальные значения электрохимически активной площади поверхности наночастиц серебра более чем в 3 раза превышают поверхность меди, что связано с различной удельной массой осажденного металла. Высокие значения фактора шероховатости на исследуемых электродах говорят о значительном развитии поверхности материалов за счет наночастиц металлов.

Циклические вольтамперометрические кривые электровосстановления кислорода на композитах Me(Ag, Cu)/MФ-4СК/АУ были получены в насыщенном кислородом 0.1 М водном растворе серной кислоты. В области малых поляризаций найдены два тафелевских наклона, составившие 0.057÷0.073 и 0.103÷0.131 В соответственно (табл. 2). Первый наклон, скорее всего, связан со стадией адсорбции кислорода¹. Второй наклон, близкий к 0.118 В, отвечает механизму замедленного присоединения первого электрона к молекуле кислорода.

При переходе от компактного графита к электроду, покрытому композитом МФ-4СК/АУ, плотность предельного тока практически не изменяется, что можно объяснить одинаковой скоростью и механизмом процесса на компактном графите и дисперсном активном угле. При переходе к металлсодержащим (Ag, Cu) композитам происходит увеличение плотности предельного тока, соответствующее участию в реакции восстановления кислорода ~3-х электронов (табл. 2). Это свидетельствует о появлении второго пути реакции электровосстановления кислорода. За счет наноразмерных частиц металлов, помимо двухэлектронного механизма, характерного для углеродных материалов, добавляется ещё и четырехэлектронный, свойственный данным металлам.

Зависимость предельной плотности тока электровосстановления кислорода от корня квадратного из скорости вращения i_{lim} - $\omega^{1/2}$ на композитах Me/MФ-4CK/AУ представлена на рис. 1. Прямые не экстраполируются в начало координат, что говорит о наличии иных стадий, кроме внешней диффузии. В таком случае были применены критериальные координаты Фрумкина-Тедорадзе

¹ Тарасевич М.Р. [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 285-290.

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{|i_{\rm lim}^{ext}|} + \frac{1}{|i_{\rm lim}^{film}|} + \frac{1}{|i_k|} = \frac{1}{0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{|i_{\rm lim}^{film}|} + \frac{1}{|i_o|\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)}, \quad (1)$$

где *i* – измеряемая плотность тока, i_{lim}^{ext} – предельный внешнедиффузионный ток, i_{lim}^{film} – предельный диффузионный ток кислорода в тонкопленочном электроде, i_k – кинетический ток, z – число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии O₂, v – вязкость раствора, ω – скорость вращения электрода, c_0 – концентрация кислорода в объеме раствора, i_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса заряда, η – перенапряжение.

Таблица 2.

The first first the second to pace internal in Saa.							
	Восстано- витель	Область по-	Тафелевский	Чиспо элек-	Плотность		
Система		тенциалов	наклон		тока обмена		
		Е, В	<i>b</i> , B	тронов z	$i_0, A/M^2$		
Скомп	-	-0.05÷0.05	0.137±0.011	2.1±0.1	-		
Адкомп	-	0.05÷0.15	0.112±0.008	3.7 ± 0.1^{-2}	-		
Сикомп	-	-0.03÷0.08	0.139±0.012	3.8±0.3	-		
	N ₂ H ₄	0.23÷0.28	0.057 ± 0.007	20102	1 1 10 ⁻⁶		
$Ag/M\Psi - 4CK/Ay$		0.03÷0.23	0.131±0.013	2.9±0.2	1.1.10		
	N-DU	0.23÷0.28	0.057±0.005	28102	$2.0 \cdot 10^{-6}$		
$Ag/M\Psi - 4CK/Ay$	павн4	0.03÷0.23	0.127±0.010	2.8±0.2			
	NII	0.19÷0.24	0.060 ± 0.005	25102	1.0.10-7		
$Cu/M\Psi$ -4CK/Ay	IN2H4	-0.06÷0.19	0.120±0.013	2.3±0.2	1.0.10		
	Ф-4СК/АУ NaBH ₄	0.19÷0.24	0.073±0.009	24102	1.0.10-7		
$Cu/M\Psi-4CK/AY$		-0.06÷0.19	0.131±0.015	2.4±0.2	1.0.10		

Значения тафелевских наклонов *b*, числа электронов *z* и плотности тока обмена i_0 при электровосстановлении кислорода на нанокомпозитных электродах Me/MФ-4CK(H⁺)/AУ в 0.1 M растворе H₂SO₄. Плотность тока обмена i_0 рассчитана на S_{3a} .

При построении зависимости $1/|i_k|$ – потенциал *E* определен предельный диффузионный ток в пленке i_{lim}^{film} . Плотность тока обмена i_o рассчитана на электрохимически активную площадь поверхности наночастиц металла S_{3a} (табл. 2). Значения плотности токов обмена в реакции электровосстановления кислорода имеют порядки, близкие к величинам, найденным на других нанокомпозитных материалах (Ag/MФ-4CK/УМ-76², Au/C³, Pt/PAni⁴), и свидетельствуют о каталитической активности полученных металлсодержащих композитов.

В четвертой главе изучена кинетика внешнедиффузионного переноса при катодной поляризации на нанокомпозитах, состоящих из наноразмерных частиц металла (Ag, Cu), диспергированных в сульфокатионообменник КУ-23. Синтез материалов проводили несколькими восстановителями для получения наночастиц разных размеров. Электронопроводность медьсодержащих нанокомпозитов дос-

² Новикова В.В. [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – Т. 3, № 2. – С. 121-129.

³ Трипачев О.В., Тарасевич М.Р. // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 835-841.

⁴ Coutanceau C. et al. // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 579-588.

тигалась выполнением 10 циклов ионообменного насыщения – восстановления, для серебросодержащих – 7.



Рис. 1. Зависимость предельной плотности тока i_{lim} электровосстановления кислорода от корня квадратного из скорости вращения ω композитных электродов, полученных разными восстановителями: a – серебросодержащие композиты, δ –медьсодержащие композиты. Линии: 1 – теоретический 2-электронный механизм; 2 – теоретический 4-электронный механизм; 3 – компактный графитовый электрод; 4 – МФ-4СК/АУ; 5 – Аg/МФ-4СК/АУ, N₂H₄; 6 – Ag/МФ-4СК/АУ, NaBH₄; 7 – Cu/МФ-4CK/АУ, N₂H₄; 8 – Cu/МФ-4CK/АУ, NaBH₄.

Все полученные материалы характеризуются объемным распределением наночастиц металла по полимерной матрице с характерным равномерным уменьшением содержания осажденного металла от поверхности гранулы к её центру. Средний диаметр НЧ составляет величину порядка сотен нанометров. Сравнение данных СЭМ и РФА (табл. 3) подтверждает обнаруженную ранее особенность, заключающуюся в том, что найденные микроскопически глобулы представляют собой агломераты, состоящие из более мелких базовых структур радиусом порядка десятков нанометров, что позволяет относить их к наноразмерным системам.

На потенциодинамических кривых электровосстановления молекулярного кислорода (рис. 2) проявляется область предельного тока, потенциалы которой были выбраны для хроноамперометрических исследований. Хроноамперограммы характеризуются быстрым спадом тока и его последующим постоянством в течение длительного периода времени, что говорит об отсутствии заметных фазовых превращений в композитах и позволяют определить значения предельного тока по кислороду (табл. 3). Волна в прямом направлении развертки, наблюдаемая на большинстве композитов, по всей видимости, связана с адсорбцией кислорода на поверхности реакционных центров.

Для всех композитов с полимерной матрицей в H^+ -форме плотность предельного тока лежит в диапазоне 30.1÷38.5 А/м². Композиты Me⁰·KV-23 характеризуются высокой массовой долей по осажденному металлу, благодаря чему на них реализуется четырехэлектронный механизм восстановления кислорода. Плотность предельного тока для таких нанокомпозитов в H^+ -форме практически не за-

висит от размеров наночастиц металлов, что отвечает условиям внешнедиффузионного процесса.

Заметно более низкие значения плотностей предельного тока найдены при поляризации нанокомпозитов в Na⁺-форме. Медные наночастицы окисляются с образованием малорастворимого *LANG*

оксида Си₂О, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Согласно (1) экспериментально измеряемая величина плотности предельного тока определяется стадией внешней диффузии, но влияние будут оказывать внутренние стадии. Твердофазные продукты окисления металлов воздействуют на скорость внутридиффузионного переноса кислорода. Кроме того, при химическом получении НК на реакционной поверхности наночастиц металлов могут адсорбироваться специфические продукты окисления восстановителей $(NaBH_4, Na_2S_2O_4)$, которые будут воздействовать на кинетическую стадию и понижать тем самым экспериментально определяемую плотность предельного тока в целом.



Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые электровосстановления молекулярного кислорода на зерне металлсодержащих HK, полученных разными восстановителями: а) Ag^{0} ·KУ-23(H⁺), N₂H₄; б) Ag^{0} ·KУ-23(H⁺), NaBH₄, в) Cu^{0} ·KУ-23(H⁺), Na₂S₂O₄; г) Cu^{0} ·KУ-23(H⁺), NaBH₄; $\omega = 600$ об/мин, v = 0.002 B/c. Стрелками указаны потенциалы, при которых снимались хроноамперограммы.

Таблица 3.

щения электрода в обо об/мин, скороств развертки потенциала / 0.002 Б/с.							
Нанокомпозит	Восстановитель	Емкость по металлу	Средний размер час- тиц металла <i>d</i> , нм		$i_{\rm lim}, {\rm A/m}^2$		
Папокомпозит	(прекурсор)	ε_{Me^0} , мэкв/см ³	СЭМ	РФА	H^{+}	Na^+	
Аg ⁰ ·КУ-23	N ₂ H ₄ (KCl)	4.9±0.1	150±50	104	35.4±1.0	37.5±1.5	
Ад ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	5.2±0.2	300±100	63	38.5±1.5	10.2 ± 0.5	
Cu ⁰ ·КУ-23	$Na_2S_2O_4$	9.5±0.1	400±100	62	31.2±1.0	19.3±0.5	
Cu ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	9.0±0.2	400±150	55	30.1±1.0	10.5±0.5	

Габаритная плотность предельного тока i_{lim} на металлсодержащих нанокомпозитах Ag⁰·KУ-23 и Cu⁰·KУ-23 в H⁺- и Na⁺-формах. Ионообменная емкость $\varepsilon_{\text{H}^+} = 1.25$ ммоль-экв/см³. Скорость врашения электрода $\omega = 600$ об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c

В пятой главе описаны результаты исследования динамики редокс-сорбции кислорода из проточной дистиллированной воды на зернистом слое катодно-поляризуемого нанокомпозита металл (Ag, Cu) – сульфокатионообменник КУ-23.

Выходные кривые редокс-сорбции растворенного в воде кислорода при катодной поляризации зернистого слоя нанокомпозитов Ag^{0} ·КУ-23 и Cu⁰·КУ-23 в H⁺- и Na⁺-формах, полученных разными восстановителями, представлены на рис. 3. Проведение процесса на нанокомпозитах Ag·КУ-23 при гальваностатической поляризации показывает, что уровень концентрации кислорода на выходе из слоя практически постоянен в течение всего эксперимента (рис. 3*a*). Изменение водо-



Рис. 3. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(\ell)/c_0 - t$ воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя НК, полученных разными восстановителями: *a* - Ag⁰·KУ-23: 1 – H⁺-форма, 2 – Na⁺-форма, N₂H₄; 3 – H⁺-форма, 4 – Na⁺-форма, NaBH₄; δ - Cu⁰·KУ-23: 1 – H⁺-форма, 2 – Na⁺-форма, Na₂S₂O₄; 3 – H⁺-форма, 4 – Na⁺-форма, NaBH₄. Пунктиром обозначен рассчитанный относительный уровень концентрации кислорода. Скорость протока воды $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с.

родного показателя воды от времени эксперимента имеет хорошо выраженную зависимость ОТ состояния ионной формы матрицы. Для композитов в H⁺-форме рН воды на выходе остается на уровне рН входной воды. Композиты, взятые в Na⁺форме, в начале эксперимента подщелачивают воду до рН 9.5. С течением времени рН среды снижается практически до уровня входящей в электролизер воды.

Для нанокомпозитов Си⁰·КУ-23 уровень кислорода на выходе в течение эксперимента растет, постепенно достигая постоянного значения (рис. 3б). Водородный показатель выходящей из электролизера воды изменяется от времени проведения процесса так же, как это было зафиксировано на серебросодержащих композитах. К периоду завершения эксперимен-

та имеет место стабилизация экспериментальных значений $c(\ell)/c_0$. Количественные параметры работы электролизера были рассчитаны по модели внешнедиффузионного переноса кислорода при гальваностатической поляризации⁵. На зернистом слое нанокомпозита в условиях стационарного внешнедиффузионного переноса кислорода к поверхности зерен уравнение материального баланса имеет вид

$$u\frac{dc(y)}{dy} = -\frac{3\varpi i(y)}{zFR_0},\tag{2}$$

⁵ Электрохимия нанокомпозитов металл-ионообменник / Т.А. Кравчеко [и др.] – М.: Наука, 2013. – 365 с.

где c(y) и i(y) – концентрация растворенного в воде кислорода и плотность поляризующего тока соответственно на расстоянии y от лобовой части (на входе раствора) уровня зернистого слоя, x = доля объема, занимаемая зернами, R_0 – радиус зерна.

Решение уравнения (2) при условиях гальваностатической поляризации максимально допустимой плотностью стационарного тока i_{st} , равной плотности предельного диффузионного тока на выходной части зернистого слоя высотой ℓ , т.е. на выходе кислорода из слоя, позволяет выразить относительную концентрацию кислорода на выходе из зернистого слоя и плотность стационарного тока уравнением

$$\frac{c(\ell)}{c_0} = \frac{i_{st}(\ell)}{i_{lim}(0)} = \frac{1}{1+A\ell},$$
(3)

а силу стационарного тока

$$\frac{I_{st}(\ell)}{I_{com}} = \frac{A\ell}{1+A\ell}.$$
(4)

Постоянная А вычисляется по формуле

$$A = \frac{3\varpi i_{\lim}(0)}{zFuR_0c_0}.$$
(5)

Общий (полный) ток I_{com} , необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя ($y \rightarrow \infty$), рассчитывается по уравнению

$$I_{com} = zFSuc_0, (6)$$

где *и* – скорость протока воды, *S* – сечение зернистого слоя.

Для серебросодержащих нанокомпозитов экспериментальные значения степени редокс-сорбции близки к теоретически рассчитанному значению, причем, уменьшение размера наночастиц серебра вдвое (табл. 3) для нанокомпозитов, синтезированных различными восстановителями, практически не изменяет выходной уровень кислорода. Более низкий уровень содержания кислорода на выходе из зернистого слоя характерен для медьсодержащих нанокомпозитов. Различие экспериментальных результатов с теоретически рассчитанным значением связано, скорее всего, с влиянием внутренних стадий, поскольку зернистый слой поляризовался в гальваностатическом режиме током, являющимся предельным лишь на конце этого слоя. Основная часть слоя поляризуется в смешанном диффузионнокинетическом режиме, и вклад вносят внутренние стадии согласно уравнению (1).

В целом систему процессов, происходящих в сорбционно-мембранном электролизере при поляризации, можно представить как совокупность электродных и ионных процессов (рис. 4). На аноде с засыпкой зернистого слоя сульфокатионообменника КУ-23 в H⁺-форме при стационарном токе происходит реакция разложения воды

$$2H_2O \xrightarrow{I_{st}} O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^-.$$
(7)

Черта над H⁺ означает, что ион находится в виде противоиона. Образовавшиеся на аноде ионы водорода проходят через катионообменную мембрану и как противоионы участвуют в электровосстановлении кислорода на металлсодержащем нанокомпозите Me⁰·KУ-23(H⁺)

$$O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \xrightarrow{I_{st}} 2H_2O.$$
 (8)

Уменьшение уровня редокссорбции кислорода в сорбционномембранных электролизерах без добавления дополнительного загружаемого материала возможно добиться путем увеличения задаваемого стационарного



Рис. 4. Схема процессов в сорбционномембранном электролизере с засыпкой зернистого слоя НК: А – анод, К – катод, МК – сульфокатионообменная мембрана.

тока. Для этого необходимо проводить поляризацию зернистого слоя НК током, значения которого приближены к предельным диффузионным по кислороду. Решить эту проблему возможно путем разделения слоя НК на отдельные малые по высоте ступени и поляризации каждой из этих ступеней собственным стационарным током. Для зернистого слоя с общей высотой L, разделенного на отдельные ступени высотой $\ell = \frac{L}{n}$, где n – число ступеней, плотность тока на j-ой ступени будет i_i .

В условиях полного внешнедиффузионного контроля относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя будет находиться по формуле

$$\frac{c(L)}{c_0} = \left(1 + A\frac{L}{n}\right)^{-n}.$$
(9)

Отношение силы стационарного тока на *n*-ступенчатом зернистом слое сечением *S* к общему току равно

$$\frac{I_{st}\left(L\right)}{I_{com}} = 1 - \left(1 + A\frac{L}{n}\right)^{-n}.$$
(10)

Выходная кривая редокс-сорбции кислорода из воды и изменение pH в процессе электрохимической поляризации нанокомпозита $Cu^0 \cdot KY - 23(H^+)$ в 7ступенчатом электролизере представлены на рис. 5. Результаты послойной поляризации приведены в табл. 4. В начальный период эксперимента (t < 50 ч) уровень кислорода на выходе растет аналогично тому, как это происходит при редокссорбции на неполяризуемом слое (рис. 5).

По мере химического окисления наночастиц и снижения вклада внутренних стадий наступает проскок кислорода в вытекающую из зернистого слоя воду, и при дальнейшей поляризации (50÷150 ч) степень редокс-сорбции остается на практически постоянном уровне, который близок к рассчитанному значению. Водородный показатель воды на выходе остается близким к pH входной воды. Во втором случае, несмотря на поляризацию зернистого слоя током, составляющим 70% от максимально возможного, относительная концентрация O₂ в воде



Рис. 5. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя НК $Cu^0 \cdot KY-23(H^+)$ в 2-камерном 7-ступенчатом электролизере: 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током $I_{st}^{exper}(L) = 42 \cdot 10^{-3}$ А, 3 – $c(L)/c_0$ согласно экспериментальному току; 4 – $c(L)/c_0$ согласно расчетному току.

на выходе из зернистого слоя остается такой же, как и в первом (табл. 4). Это подтверждает предположение о большой роли внутренних стадий проведения случае В процесса в диффузионнокинетическом режиме, при котором происходит процесс окисления час-ТИЦ меди. Конечный продукт окисления (оксид меди (II)) распределен по грануле НК с отсутствием четко выделяемого фронта (рис. 6).

Таблица 4.

r1	μ cxodhoù bode $c_0 = 2.4$ 10 monb/cm, pri bodbi ha bxode 5.7, $u = 0.25$ 10 m/c. Dpema skenepumenta 150 4.								
Высота слоя	Число ступеней электро-	Число ступеней электро-		Стационарный ток $I_{st}(L) \cdot 10^3$, А		Относительный уровень кон- центрации кислорода на выходе из зернистого слоя НК $c(L)/c_0$			
	<i>L</i> ·10², м	лизера n	n $\ell \cdot 10^2$, M	$I_{com} \cdot 10^3$, A	Расчет по уравне- нию (10)	Экспери- мент	Расчет по уравне- нию (9)	Расчет по I_{st}^{exper}	Экспери- мент
10.5	7 1.5	62	19	42	0.25	0.30	0.29±0.05		
		1.5	05	40	33	0.23	0.47	0.31±0.05	

Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов Cu^0 ·KУ-23(H⁺) в семиступенчатом электролизере. Сечение слоя $S = 3 \cdot 10^{-4}$ м², концентрация кислорода в исходной воде $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ мод /см³ рН воды на входе 5.7 $\mu = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с. Время эксперимента 150 н

Повысить глубину редокс-сорбции кислорода из воды при катодной поляризации предельными токами можно увеличив общую высоту зернистого слоя. Расчет показывает, что содержание кислорода в воде после прохождения через 5 последовательных проточных 7-ступенчатых электролизеров общей высотой 60 см не превышает 2 мкг/л, что эквивалентно 2ступенчатому слою общей высотой 120 см.



Рис. 6. Фотографии срезов зерен нанокомпозита Cu⁰·KУ-23: *a*) $c_0 = 0$ моль/см³, I = 0, t = 0; δ) $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, $I/I_{\text{lim}} = 0.7, t = 150$ ч. y = 0.

выводы

1. Количество осажденного металла в пленку композита мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30 составляет ~0.3 масс.% независимо от выбора восстановителя и числа циклов насыщения-восстановления и определяется массовой долей мембраны, что указывает на осаждение металла возле ионогенных центров мембраны.

2. На компактном графитовом электроде, также как и на электроде, покрытом смесью полимера МФ-4СК с активным углем, процесс электровосстановления кислорода протекает по двухэлектронному механизму. При переходе к компактному графитовому электроду, покрытому пленочным металлсодержащим композитом, число электронов возрастает вследствие проявления четырехэлектронного механизма восстановления кислорода, протекающего на осажденных наночастицах металла. Процесс происходит как на поверхности, так и в порах композитной пленки и контролируется внешнедиффузионным переносом кислорода. Частичный вклад вносят стадии внутридиффузионного переноса кислорода и переноса заряда.

3. Величины плотности токов обмена в реакции электровосстановления кислорода рассчитаны на электрохимически активную площадь поверхности наночастиц металлов и составляют (0.1÷2.0)·10⁻⁶ А/м². Эти значения имеют близкий порядок с известными данными для других металл-полимерных композитов и свидетельствуют о каталитической активности полученных металлсодержащих композитов.

4. Предельный ток по кислороду, полученный на единичном сферическом зерне НК в потенциодинамическом режиме поляризации, практически не зависит от размера частиц металла (Ag, Cu) и ионной формы (H⁺, Na⁺) полимерной матрицы (KУ-23) и соответствует лимитирующей стадии внешнедиффузионного переноса кислорода в случае малого влияния внутренних стадий. Значение плотности предельного тока на таких композитах близко к значениям на компактном серебре и меди, что указывает на четырехэлектронный механизм реакции восстановления кислорода.

5. Гальваностатическая поляризация зернистого слоя нанокомпозита металлионообменник предельным диффузионным током для выходной части слоя приводит к смешанному контролю для остальной части слоя, вследствие чего большую роль оказывает природа металла, вносящая вклад в скорость протекания внутренних стадий. Степень редокс-сорбции кислорода с течением времени достигает стационарных значений.

6. Для реализации процесса редокс-сорбции кислорода на зернистом слое нанокомпозита металл–ионообменник в режиме поляризации током, близким к предельному диффузионному, зернистый слой был разделен на слои малой высоты. На начальном этапе большой вклад также вносят внутренние стадии, но с течением времени происходит уменьшение химической активности НК и процесс сводится в основном к электрохимическому восстановлению кислорода, что стабилизирует уровень концентрации кислорода на выходе. 7. Непрерывный процесс обескислороживания воды с заданным уровнем редокс-сорбции был реализован в многоступенчатом сорбционно-мембранном электролизере с катодной поляризацией зернистого слоя нанокомпозита $Cu^0 \cdot KY$ - $23(H^+)$. Для снижения электрического сопротивления, а также в качестве источника необходимых для проведения процесса ионов H^+ анодные камеры установки были заполнены сульфокатионообменником KY-23 в водородной форме.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Пространственная локализация электродной реакции в нанокомпозитах медь-ионообменник / М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, Е.В. Булавина, *В.С. Горшков*, А.Б. Ярославцев // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1166-1172.

2. Предельный ток восстановления кислорода нанокомпозитом медьионообменник / Л.Н. Полянский, В.С. Горшков, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, № 1. – С. 121-126.

3. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно поляризуемом нанокомпозите металл-ионообменник / *В.С. Горшков*, Л.Н. Полянский, Л.А. Шинкевич, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.

4. Электровосстановление кислорода на нанокомпозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 95-103.

5. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода / *В.С. Горшков*, П.Н. Захаров, Л.Н. Полянский, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 601-613.

6. Устройство для глубокого обескислороживания воды / Полянский Л.Н., Горшков В.С., Чайка М.Ю, Кравченко Т.А. // Патент на полезную модель № 105284 RU U1 МПК С02F 1/46. Приоритеты: Заявка от 19.11.2010. Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.

7. Creation of metal-ion exchanger nanocomposite / E. Zolotukhina, S. Peshkov, M. Chayka, E. Bulavina, *V. Gorshkov* // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 11-16 May 2009, Krasnodar: book of abstract. – Krasnodar, 2009. – P. 246-247.

8. Oxygen electroreduction on copper-ion exchanger nanocomposites in limiting and overlimiting mode / *V. Gorshkov*, L. Polyanskii, G. Bukreev, T. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 7-12 June 2010, Krasnodar: conference proceedings. – Krasnodar, 2010. – P. 59-61.

9. Electrochemical Activity of Nanostructured Copper into Ion Exchanger / E.V. Zolotukhina, M.Yu. Chayka, E.V. Bulavina, *V.S. Gorshkov*, T.A. Kravchenko // The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry «Electrochemistry from Biology to Physics», September 26th – October 1st 2010, Nice, France: abstract CD-ROM. – Nice, France, 2010. – P. 109.

10. Электровосстановление кислорода нанокомпозитами медьсульфокатионообменник в предельном и сверхпредельном режимах / В.С. Гориков, Л.Н. Полянский, Г.В. Букреев, Т.А. Кравченко // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2010, 3-8 октября 2010, Воронеж: материалы конференции, том 1. Воронеж: «Научная книга». – 2010. – С. 62-65.

11. Kinetic of oxygen reduction on cathodic polarized nanocomposites copper-ion exchanger / T.A. Kravchenko, L.N. Polyanskii, *V.S. Gorshkov*, V.V. Novikova // 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for 21st Century», Moscow: abstracts. – Moscow, 2010. – P. 222.

12. Redox sorption of oxygen by cathodic polarized metal-ion exchanger nanocomposite / *V. Gorshkov*, L. Polyanskii, T. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 28 may – 2 june 2012, Krasnodar: conference proceedings. – Krasnodar, 2012. – P. 82-84.

13. Электроимическое восстановление кислорода на композите ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь – дисперсная медь / В.С. Горшков, П.Н. Захаров, Т.А. Кравченко // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2012, 15-19 октября 2012, Воронеж: материалы конференции. Воронеж: «Научная книга». – 2012. – С. 53-55.

14. Восстановление кислорода на нанокомпозитах металл (Ag, Cu) - ионообменник при катодной поляризации в диффузионном режиме / *В.С. Горшков* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2013.

15. Oxygen reduction by cathode polarized dispersed metals into ion-exchange matrix / *V. Gorshkov*, T. Kravchenko, L. Polyanskii // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 2-7 June 2013, Krasnodar: conference proceedings. – Krasnodar, 2013. – P. 106-108.

16. Metals containing composites based on ion-exchange membrane MF-4SC in the oxygen electroreduction reaction / *V. Gorshkov*, P. Zaharov, L. Polyanskii, T. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 2-7 June 2014, Krasnodar: conference proceedings. – Krasnodar, 2014. – P. 84-86.