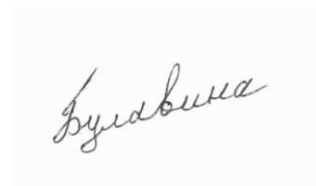


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Булавина Екатерина Владимировна

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ
НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ
С ИОНООБМЕННОЙ/УГЛЕРОДНОЙ ОСНОВОЙ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Кравченко Т.А.

Воронеж – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1. Композитные электрокатализаторы на основе полимерной матрицы	9
1.1.1. Формирование нанодисперсного металла в полимерах.....	9
1.1.2. Композиты на основе перфторированной сульфокатионообменной мембраны Nafion® и углеродного наполнителя	12
1.2. Электропроводность композитов на основе полимеров	14
1.3. Композитные электрокатализаторы на основе углеродных матриц.....	16
1.4. Электрокаталитическая активность гибридных электродных материалов	21
1.4.1. Электровосстановление нитрат-ионов на компактных металлах в водных растворах	21
1.4.2. Электровосстановление нитрат-ионов на нанодисперсных металлах ..	26
1.5. Заключение	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1. Синтез композита нанодисперсная медь – ионообменная матрица	33
2.1.1. Осаждение меди в сульфокатионообменную мембрану МК-40.....	33
2.1.2. Определение содержания меди в композите Cu/МК-40	34
2.1.3. Синтез композита медь/мембрана МФ-4СК/углеродный носитель	35
2.2. Формирование нанодисперсной меди на углеродном носителе	37
2.2.1. Осаждение меди на углеродные волокна	37
2.2.2. Электроосаждение меди на графитовую подложку	38
2.3. Физико-химические методы исследования композитов	39
2.3.1. Измерение электронной проводимости композита Cu/МК-40.....	39
2.3.2. Микроскопические и рентгенографические исследования дисперсной меди в композитах.....	39
2.4. Методика снятия потенциодинамических кривых	40
2.4.1. Определение истинной площади поверхности меди в композитах.....	40
2.4.2. Электровосстановление нитрат-ионов.....	41
2.5. Выводы к главе 2	42

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ МЕДИ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ И НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ.....	44
3.1. Формирование нанодисперсной меди на углеродных материалах.....	44
3.1.1. Электроосаждение меди на графитовый электрод.....	44
3.1.2. Химическое осаждение меди на углеродные волокна	49
3.2. Химическое осаждение меди в ионообменную мембрану МК-40	53
3.3. Химическое осаждение меди в композит перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК/углеродный компонент	61
3.5. Выводы к главе 3	76
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПАКТНОЙ И ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ	77
4.1. Электровосстановление нитрат-ионов на компактной меди.....	77
4.2. Электровосстановление нитрат-ионов на дисперсной меди, осажденной на графитовый электрод.....	87
4.3. Электровосстановление нитрат-ионов на дисперсной меди, осажденной на углеродные волокна	92
4.4. Выводы к главе 4	98
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.....	101
5.1. Электровосстановление нитрат-ионов на композите дисперсная медь-сульфокатионообменная мембрана МК-40	101
5.2. Электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/углеродный компонент (углеродные волокна, нанотрубки, технический углерод)	108
5.3. Применение композитных электродов для количественного определения нитрат-ионов в растворах.....	117
5.4. Выводы к главе 5	120
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из актуальных проблем электрохимии является разработка новых типов катализаторов, способных повысить эффективность электродных процессов. В работах В.С. Багоцкого, О.А. Петрия, Г.А. Цирлиной, S. Trasatti и других поднимаются вопросы о влиянии состава и дисперсности катализатора на скорость электродных процессов. Эффективные электродные материалы могут быть получены путем включения металлов-катализаторов в ионообменные матрицы (Б.И. Подловченко, Д.Н. Муравьев, V. Tsakova и другие). Особенность таких систем заключается в том, что структура ионообменного полимера определяет условия формирования металлической фазы и ограничивает агрегацию наночастиц. Однако главной проблемой при создании электрокаталитически активных материалов на основе ионообменников является незначительная электронная проводимость носителя. Для ее увеличения электрод допируют разными углеродными материалами - техническим углеродом (ТУ), углеродными волокнами (УВ), углеродными нанотрубками (УНТ). Электрохимические свойства получаемой трехкомпонентной системы металл/ионообменный полимер/углерод определяются не только природой, содержанием и размером частиц катализатора, но и структурой ионообменного носителя и углеродного допанта. Актуальной задачей является исследование роли отдельных компонентов композитных металл/полимер/углеродных электродов в электрохимическом отклике системы.

В настоящей работе электрокаталитическая активность композитов на основе дисперсной меди и ионообменного/углеродного носителя изучалась в реакции электровосстановления нитрат-ионов в щелочной среде. Эта реакция, как правило, исследуется на компактной и дисперсной меди, которая является катализатором процесса. Представляют интерес особенности кинетики и механизма реакции на композитных электродах. Изучение реакции важно и в практическом применении: определение нитрат-

ионов в водных средах, синтез азотсодержащих соединений, удаление нитратов из воды.

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00847_а, № 13-08-00935_а), Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

Цель работы – установление кинетических закономерностей реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах дисперсная медь/ионообменная мембрана (МК-40, МФ-4СК)/углеродный компонент (УВ, ТУ, УНТ), что предполагало решение следующих **задач**:

1. Получение электродных материалов медь/стеклоуглерод, медь/углеродные волокна, медь/мембрана МК-40, медь/мембрана МФ-4СК/С (УВ, ТУ, УНТ).

2. Исследование структуры и морфологии осажденной меди методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Определение электрохимически активной площади поверхности меди.

3. Изучение кинетики реакции электровосстановления нитрат-ионов на полученных электродных материалах.

Научная новизна.

Показано, что химическое осаждение меди в пористые сульфокатионообменные мембраны (МК-40, МФ-4СК) и их композиты с дисперсными углеродными компонентами (МФ-4СК/С) обеспечивает ее поверхностное и объемное распределение. В композитах Cu/МК-40 с высоким содержанием меди (~ 40 масс.%) наноразмерные частицы металла на поверхности объединены в крупные агломераты размером от 300 до 1700 нм в зависимости от природы восстановителя (дитионит натрия, гидразингидрат, боргидрид натрия). Предотвращение агрегации наночастиц происходит в композитах на основе ионообменной мембраны и углеродного компонента Cu/МФ-4СК/С с низким содержанием металла (~ до 4 масс.%). Размер частиц меди в таких композитах составляет 20-30 нм на поверхности

и до 5 нм в объеме композита, и удельная электрохимически активная поверхность ~ в 3 раза выше, чем Cu/МК-40.

Установлено, что на электродах Cu/C(стеклоуглерод), Cu/УВ и композитах Cu/МК-40, Cu/МФ-4СК/УВ (медь осаждена дитионитом натрия) электровосстановление нитрат-ионов протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Внешнедиффузионные ограничения преобладают на композитах Cu/МК-40 с большим количеством меди. На композитах Cu/МК-40, в которых медь осаждена гидразингидратом или боргидридом натрия, реакция практически не протекает. Образуются агломераты частиц меди, разделенные прослойками инертной мембраны.

Обнаружено, что интенсификация реакции происходит на композитных электродах с высокоразвитой поверхностью. Каталитическая активность Cu/МФ-4СК/УВ в 2 раза выше, чем Cu/УВ, о чем свидетельствуют истинные плотности токов электровосстановления нитрат-ионов. На Cu/C (стеклоуглерод) – электродах электровосстановление нитрат-ионов протекает с участием 6 электронов и образованием оксида N_2O . На композитных электродах Cu/УВ, Cu/МК-40, Cu/МФ-4СК/УВ реакция протекает до более глубоких стадий с участием 8 электронов и образованием конечного продукта - газообразного азота N_2 .

Выявлено, что скорость электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УВ возрастает с увеличением содержания меди и достигает предельного значения при содержании меди ~ 0.6 масс.%. В то же время композиты Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ проявляют слабую каталитическую активность, вероятно, из-за адсорбции промежуточных частиц и/или продуктов реакции. Адсорбционные осложнения могут быть связаны со структурой углеродного компонента и его большей площадью поверхности по сравнению с углеродными волокнами.

Практическая значимость. Разработаны методы химического синтеза электродных материалов на основе дисперсной меди, ионообменного полимера и углеродного компонента. Высокая электрокаталитическая

активность композитных материалов показана в реакции электровосстановления нитрат-ионов, что обуславливает их потенциальное применение в установках очистки воды от нитратов, амперометрических сенсорах и электрокатализе.

На основе композита дисперсная медь-мембрана МК-40 предложен электрохимический амперометрический сенсор для определения содержания нитрат-ионов в водных растворах. По результатам исследований получен патент РФ на полезную модель № 100628 (2010 год) «Амперометрический наноструктурный электрод».

Положения, выносимые на защиту:

1. Композитные электродные материалы Cu/МФ-4СК/УВ обладают высокой удельной электрохимически активной поверхностью за счет осаждения наночастиц меди в пористые слои, состоящие из ионообменной мембраны и углеродного компонента, и предотвращения их агрегации.

2. Электровосстановление нитрат-ионов на композитных электродах протекает в диффузионно-кинетическом режиме с образованием N_2 .

3. Композит Cu/МФ-4СК/УВ обладает наибольшей каталитической активностью по сравнению с другими композитами. С ростом содержания меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ скорость электровосстановления нитрат-ионов возрастает, достигая предельного значения при содержании меди ~ 0.6 масс. %.

Публикации и апробация работы. По результатам проведенных исследований получен 1 патент на полезную модель; опубликовано 4 статьи, 3 из которых в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и 10 тезисов докладов. Основные результаты работы доложены на 5 Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН – 2010)» (Воронеж, 2010), 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century» (Moscow, 2010), XIII Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов

(ИОНИТЫ – 2011)» (Воронеж, 2011), VI Всероссийской конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), 10th International Symposium «Systems with Fast Ionic Transport» (Черноголовка, 2012), International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Krasnodar, Tuapse, 2010-2011, 2014), XIX и XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2012, 2014).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, изложена на 136 страницах, содержит 57 рисунков, 14 таблиц. Список литературы включает 132 библиографических наименования.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе рассматриваются основные способы синтеза нанодисперсного металла в полимерных матрицах, затронут вопрос применения металл/полимерных композитов в электрохимических процессах, обсуждены закономерности электрокаталитической реакции восстановления нитрат-ионов на компактных и дисперсных металлах.

1.1. Композитные электрокатализаторы на основе полимерной матрицы

1.1.1. Формирование нанодисперсного металла в полимерах

Высокая химическая активность наночастиц металла приводит к их быстрой агрегации. Происходящий процесс обычно необратим, поэтому одной из главных задач является повышение стабильности наночастиц. Для этой цели могут быть использованы низкомолекулярные органические соединения (карбоновые кислоты, спирты, амиды) и природные полимеры (желатин, крахмал, целлюлоза) [1]. Например, в пористых волокнах целлюлозы синтезированы частицы благородных металлов: Ag, Au, Pt, Pd [2]. Частицы размером менее 10 нм были получены из растворов солей металлов разной концентрации. Волокна целлюлозы помещались в водные растворы солей AgNO_3 , AuCl_3 , PtCl_4 или $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и затем обрабатывались 0.2 М раствором NaBH_4 . Частицы серебра, полученные при использовании 0.001 М раствора AgNO_3 , имели размер 4.4 нм, при использовании 0.01 М раствора AgNO_3 – 4.8 нм, при использовании 0.1 М раствора AgNO_3 – 7.9 нм. Средний размер частиц золота составил 3 нм, платины – 5.7 нм, палладия – 6.2 нм при использовании растворов солей с концентрацией 0.01 М [2].

Для стабилизации наночастиц также применяют синтетические полимерные материалы: ионообменные и электронпроводящие мембраны [3, 4]. Формирование наночастиц в полимерах позволяет контролировать их рост, размеры и избежать агрегации. Изменение природы полимерных систем и условий синтеза позволяет получать наночастицы различной формы и

размера в наноструктурном полимерном окружении. Это могут быть различные нанообразования, например, в виде нановолокон или нанотрубок [5, 6].

Такие гетерофазные материалы, состоящие из двух и более химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними, принято называть композитами [7].

Полимером для формирования наночастиц может являться полиимид. Формирование частиц Ag размером 23.6 нм в полиимидной мембране осуществлялось путем ее погружения в 4 % раствор соли серебра AgNO_3 и 4 % водный раствор аммиака, затем в 10 % раствор глюкозы и нагревания до 90 °С [8]. Серебро было распределено в порах на одной стороне полиимидной мембраны. Количество и дисперсность частиц Ag контролировали изменением концентрации раствора AgNO_3 .

Для получения высокодисперсных наночастиц серебра использовали полиэтилентерефталатные трековые мембраны, на поверхности которых металл был диспергирован химическим способом в водно-спиртовом растворе в присутствии водорастворимого полимера с последующим осаждением наночастиц на поверхность мембраны. Минимальный размер иммобилизованных кластеров металла составил 18 нм [9].

Кластеры золота со средним размером от 1.4 до 5 нм осаждены в полимерную матрицу из мономеров винилтриметилсилана и тетра - этоксисилана [10].

Интересная и перспективная область полимерных нанокомпозитов связана с использованием неорганических наночастиц и проводящей полимерной матрицы. Электрохимическим осаждением из растворов $x\text{M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($x = 0.010, 0.033$) сформированы частицы меди размером в несколько сотен нанометров и плотностью 10^8 см^{-2} в пленке полианилина [11].

Получены композитные материалы, состоящие из полианилина с частицами Ag и Au. Форму и размер частиц металлов изменяли от сфер

нанометрового размера до дендритов микронного размера различным соотношением анилина и прекурсоров металла [12]. Сферические частицы серебра диаметром 2 нм сформированы при низкой концентрации соли AgNO_3 (0.001 М). Размер частиц серебра увеличивался до 25 нм при повышении концентрации до 0.01 М. Размер частиц золота при повышении концентрации прекурсора изменялся от 10 до 100 нм.

Синтез наночастиц может осуществляться и в пористых ионообменных материалах. В ионообменные полимерные пленки, нанесенные на электродные материалы, осаждают металл с целью получения электрокатализаторов [3]. С использованием ионообменных полимеров можно получать частицы металлов с размером 3-5 нм и большими удельными поверхностями. Среди ионообменных полимеров последнее время возрос интерес к перфторированной сульфокатионообменной мембране (Nafion[®], МФ-4СК). Nafion[®] часто используют в модификации угольных пастовых электродов, стеклоуглерода для формирования слоя металлических частиц [13]. Электроды, полученные на основе мембраны Nafion[®], содержащей частицы металлов, нашли широкое применение в качестве сенсоров для определения различных веществ.

Металлические наночастицы формируют в мембране Nafion[®] по принципу ионный обмен-восстановление. В работе [14] таким методом были получены наночастицы меди, кобальта и никеля. Сначала протекала реакция ионного обмена в мембране, покрывающей электрод, и затем восстановление ионов металла до наночастиц электрохимическим методом. Результаты исследования просвечивающей электронной микроскопии показали, что наночастицы металла имели преимущественно одинаковый размера по всей мембране. Средний диаметр наночастиц меди, кобальта и никеля составил $5.1 \text{ нм} \pm 0.2 \text{ нм}$, $4.6 \text{ нм} \pm 0.2 \text{ нм}$ и $4.7 \text{ нм} \pm 0.2 \text{ нм}$ соответственно. Количество наночастиц металла контролировалось количеством мембраны Nafion[®], нанесенной на электрод. Частицы меди, диспергированные в мембрану,

проявляют хорошую электрокаталитическую активность в реакции восстановления перекиси водорода [14].

Тонкий пористый слой металла в мембране Nafion[®] может быть получен путем взаимодействия одной стороны мембраны с солью осаждаемого металла, другой стороны – с раствором химического восстановителя. По такому принципу была осаждена платина в мембрану Nafion[®] 117. Для этого была использован 0.01 М раствор PtCl₆²⁻ и 0.1 М раствор NaBH₄ или N₂H₄ в качестве восстановителя. При таком способе синтеза металл формировался преимущественно на поверхности полимерной мембраны [15]. Другой метод – насыщение-восстановление позволил осадить платину преимущественно внутрь мембраны [15].

Погружая мембрану Nafion в 1 М раствор NaOH на 24 часа и затем в раствор Pt(NH₃)₄Cl₂ на 12 часов, в конце используя 5 % раствор NaBH₄ для проведения реакции восстановления, получали частицы платины в мембране [16]. Платина или палладий также могут быть осаждены в мембрану Nafion электрохимическим методом [17, 18].

1.1.2. Композиты на основе перфторированной сульфокатионообменной мембраны Nafion[®] и углеродного наполнителя

Большое количество работ посвящено исследованию электродных материалов, которые состоят из углеродных нанотрубок (УНТ) или углеродных волокон. Углеродные нитевидные наноструктуры можно использовать для получения и модифицирования материалов разной геометрической формы. Наиболее широко распространены полимерные нанокомпозиты [19]. Нанокомпозиты на основе полимеров и УНТ отличаются от композитов с наполнителями из других наночастиц. Эти отличия связаны с размерами, формой, свойствами нанотрубок, с их развитой поверхностью. Нанотрубки обладают низкой плотностью и характеризуются такими параметрами, как значительные удельная поверхность и отношение площади поверхности к объему, большим отношением длины к диаметру. К

тому же, они обладают высокой электронной проводимостью. Минимальная концентрация электропроводного наполнителя в непроводящей матрице, при которой начинает повышаться электропроводность композита, определяется формой частиц и в случае УНТ может быть снижена до 0.0025 мас.%. Технического углерода понадобится от 15 до 20 мас. %, а углеродных волокон – примерно 9-18 мас.% [19].

Для получения полимерных нанокомпозитов с углеродными наполнителями применяют, в основном, расплавные и растворные методы. Расплавный метод позволяет использовать экструзию, смешение в закрытых аппаратах и не требует применения растворителей. В растворы углеродные материалы вводят при перемешивании механическими или магнитными мешалками, а также при ультразвуковом диспергировании. Растворный метод дает более равномерное распределение углеродных компонентов и более однородное смешение с полимером [20].

Синтез композитов Nafion[®]-углерод (Nafion[®]-C) заключается в ультразвуковом диспергировании раствора Nafion[®] с углеродным компонентом. В работе [21] 2 мг многостенных углеродных нанотрубок смешивали с 0.1 % раствором Nafion[®] при ультразвуковой обработке. Полученным композитом модифицировали электрод из стеклоуглерода. Для синтеза эффективных стабильных электрокатализаторов с высокоразвитой поверхностью в композиты Nafion[®]-углерод осаждают наночастицы металлов. Композитный сенсор Cu/Nafion[®]-УНТ применялся для анализа глюкозы в щелочной среде [22]. Формирование частиц платины происходило в пленке Nafion[®], модифицированной сажей. Модифицирование сажей может улучшить дисперсию и уменьшить агрегацию частиц платины. Размер частиц платины в композите Pt/Nafion[®]-C составил 1.9 нм [23]. Pt/ Nafion[®]-C обладал высокой электрохимически активной площадью поверхности и высокой активностью в окислении метанола, а также в восстановлении кислорода [23]. PtRu наночастицы диаметром 10-15 нм получены в нанокомпозите с многостенными углеродными нанотрубками (Nafion[®]-МУНТ) [24].

Наноккомпозит PtRu/Nafion[®]-МУНТ применяли для каталитического электроокисления метанола.

Для определения морфина и глутатиона использовали чувствительный сенсор, состоящий из наночастиц золота, электрохимически осажденных в угольный пастовый электрод (Nafion[®], вазелиновое масло и графитовый порошок в соотношении 10:15:75 масс. %) [13, 25]. Электрохимическим осаждением Ag в пленку Nafion[®]-МУНТ, приготовленную смешением под воздействием ультразвука в течение 1 часа 1 мл 0.5 % раствора Nafion с 10 мг МУНТ, был получен композит Ag/ Nafion[®]-МУНТ [26].

Известны композиты на основе полианилина и углеродных нанотрубок в качестве носителей для катализаторов. Такие композиты обладают повышенной электропроводностью, нанесенные на них катализаторы обеспечивают довольно высокие плотности тока. В работе [27] на композиты полианилин-углеродные нанотрубки, которые получали электрохимической полимеризацией 3 мл 0.25 М раствора полианилина в 0.5 М H₂SO₄ с добавлением 7 мл суспензии углеродных нанотрубок в изопропиловом спирте, были электроосаждены Pt-Ru катализаторы. При осаждении 160-200 мкг/см² Pt-Ru удельная поверхность металлов составила 200 м²/г, в то время как при осаждении такого же количества металлов в полианилин их удельная поверхность составила 50 м²/г. При таком изменении величин удельной поверхности размер частиц изменялся от 1.7 нм до 7 нм. Таким образом, композит полианилин- углеродные нанотрубки обладает не только высокой электропроводностью и удельной поверхностью, но и обеспечивают более высокую дисперсность нанесенных частиц катализаторов.

1.2. Электропроводность композитов на основе полимеров

В электрокаталитических процессах используются ионообменные (без электронной проводимости) и электронпроводящие полимеры [3]. На основе таких полимеров можно создать высокоактивные электрокатализаторы для интенсификации различных реакций.

Для структуры электронпроводящих органических полимеров характерно наличие в цепи сопряженных связей между электроактивными группами, вследствие этого в определенной области потенциалов наблюдается высокая электронная проводимость системы [3]. Для применения в электрокатализе полимеров, обладающих ионной проводимостью, в них вводят электропроводящие наполнители, в качестве которых могут быть использованы различные металлы, графит, технический углерод, углеродные нанотрубки [28].

Электропроводящие свойства металлонаполненных полимерных систем зависят от распределения частиц металла по поверхности и объему полимера. На распределение частиц влияет способ создания композиционного материала, природа полимера, форма частиц, состояние их поверхности [29]. Существует два наиболее распространенных механизма электропроводности наполненных полимеров: 1) перенос заряда, основанный на непосредственном контакте между частицами электропроводящего наполнителя; 2) перенос заряда не только при прямом контакте между проводящими частицами, но и при туннелировании электронов через непроводящие прослойки полимера [28].

Для оценки преобладающего вида механизма электропроводности используют анализ зависимости силы тока от напряжения [28]:

$$i = cu^n, \quad (1.1)$$

где c , n – постоянные. Прямая пропорциональность между током и напряжением свидетельствует о преобладании контактов наполнитель-наполнитель. Отклонение указывает на то, что частицы наполнителя разделены прослойками полимера. При наличии туннельного эффекта выражение зависимости силы тока от напряжения принимает другой вид [28]:

$$i = Au^{n_1} e^{B/u}, \quad (1.2)$$

где A , B и n_1 – постоянные.

Проводимость неупорядоченных структур может быть описана теорией перколяции [28]. В металлонаполненных системах появление электропроводности происходит в области перколяционного перехода [33]. Проводимость связана с концентрацией наполнителя следующим выражением [30]:

$$\sigma = \sigma_0(c - c_c)^t \text{ при } c > c_c, \quad (1.3)$$

где σ – проводимость, σ_0 – электропроводность частиц наполнителя; c – концентрация наполнителя, c_c – пороговая концентрация наполнителя; t – критический индекс. Параметры t и c_c зависят от размерности системы и геометрии объекта [30].

Могут наблюдаться множественные пороги перколяции, которые появляются при различном содержании наполнителя. Первый порог связан с переходом системы из непроводящего состояния в состояние с туннельной проводимостью, второй порог – с переходом от туннельной проводимости к металлической проводимости [31, 32].

1.3. Композитные электрокатализаторы на основе углеродных матриц

Дисперсные углеродные материалы, как непромотированные, так и промотированные металлами и их оксидами широко используются при создании пористых электродов, применяемых в различных электрохимических системах.

Наиболее распространенный способ получения металлических частиц с высокой дисперсностью на поверхности углеродных носителей – восстановление солей металлов, осажденных на поверхности или внедренных в пористую структуру углеродного носителя [33]. Восстановление может проходить в жидкой или газообразной среде и осуществляться термическим разложением.

Катализаторы получали пропиткой порошка дисперсного углеродного материала (активированного угля, графита или сажи) растворами комплексных соединений платины с последующим восстановлением их до

металлической платины жидкими восстановителями или водородом. Дисперсность платины зависела от природы исходной соли платины, концентрации восстановителя и температуры восстановления газообразным водородом. Были получены катализаторы с удельной поверхностью платины от 25 до 190 м²/г [34]. Образцы с содержанием Pt 1 мг/см² получены при обработке углеродного компонента 1 % раствором H₂PtCl₆. После высушивания при температуре 150 °С образовывался оксид платины, который был восстановлен 1 % раствором NaBH₄ [35]. Если в процессе осаждения применялась смесь бензола и этанола, то это способствовало более однородному распределению частиц платины [36]. Синтез биметаллических частиц осуществлялся из смеси растворов их солей. PtRu осадки получены из этиленгликолевых растворов PtCl₄ и RuCl₃, содержащих щелочь разной концентрации [37]. Размер частиц PtRu катализаторов составил 0.7 – 4 нм. Также химическим синтезом получены PtAg/C-катализаторы с электрохимически активной площадью поверхности 57 – 70 м²/г (Pt) при среднем размере частиц около 3 нм [38]. Биметаллические катализаторы PtCo получены на саже XC-72 методом высокотемпературного пиролиза платинохлористоводородной кислоты и азотсодержащего органического прекурсора кобальта. Пиролиз проводили при температуре 800-900 °С в атмосфере аргона [39]. На поверхности пористых углеродных микросфер были получены наночастицы палладия и серебра [40]. Углеродные микросферы подвергались активации, которая заключалась в их обработке раствором, содержащим ионы олова Sn²⁺, которые посредством ионного обмена связывались с карбоксильными группами на поверхности углеродного носителя. Затем гальванический обмен был выполнен в растворе, содержащем PdCl₄²⁻ или Ag(NH₃)₂⁺ ионы, которые имеют более высокий потенциал восстановления, чем редокс-пара Sn⁴⁺/Sn²⁺. Под действием восстановителя ионы металла восстанавливаются до наночастиц. Для активации поверхности многослойных углеродных нанотрубок использовали 16 М HNO₃, под действием которой образовывались –COOH, -

ОН, С=О и другие кислородсодержащие функциональные группы, смесь 60 мл коллоидов Sn-Pd (28 мл 0.5 М раствора SnCl₂, 28 мл 0.025 М раствора PdCl₂, 4 мл 1 М раствора HCl), покрытых оболочкой Sn²⁺ ионов в виде хлорида олова, оксида и гидроксида олова [41]. Затем нанотрубки, прошедшие такую обработку, погружали в раствор солей серебра или палладия.

Для получения высокодисперсного металла на углеродных носителях также используют метод электроосаждения. Таким образом, появляется возможность контролировать размер осаждаемых частиц изменением времени осаждения. Размер кристаллитов также зависит от перенапряжения, при котором происходит осаждение. При увеличении напряжения распределение кристаллитов по размерам становится более однородным. Такая закономерность наблюдалась для электрокристаллизации меди и серебра на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме [42]. Другой пример такой зависимости – осаждении меди на пиролитический графитовый электрод. При потенциале осаждения $E = -0.8$ В средний размер частиц меди составил 51 нм, а при $E = -0.6$ В – 108 нм. Такое различие в диаметрах частиц меди, осажденных на пиролитический графитовый электрод при разных потенциалах, было объяснено разным размером зародышей, сформированных на поверхности электрода [43]. Другим фактором, который влиял на размер частиц, было время осаждения. При увеличении времени осаждения образовывались полидисперсные частицы меди, размер которых изменялся от 42.4 нм до 73.3 нм. Поэтому для получения монодисперсных частиц более маленького размера необходимо увеличивать потенциал осаждения, а не время осаждения.

Применение коротких потенциальных импульсов при -0.5 В, варьируя время от 0.2 до 5 с, способствует более равномерному диспергированию частиц и снижению размера частиц. Когда в качестве подложки для осаждения платины использовали стеклоуглерод, диаметр частиц металла составил 10 - 20 нм. Различия по размеру и морфологии наблюдались при

осаждении Pt на графитовые волокна. При аналогичных условиях осаждения на графитовые волокна образовывались частицы платины большего размера, которые были склонны к агрегации. Такое поведение было объяснено высоко гидрофобной поверхностью волокон [44]. Электроосаждение платины проводится и на углеродные носители, например Vulcan-XC-72R, с целью получения частиц платины меньшего размера, чем на гладком стеклоуглероде [45].

В работах [46, 47] получены платино-рутениевые катализаторы, нанесенные на катионообменную мембрану и углеродные нанотрубки. Смешанные осадки PtRu получали из электролита состава 1 % ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{K}_2\text{RuNOCl}_5$) + 0.5 М H_2SO_4 . Потенциал электроосаждения изменяли от 0.0 до 0.5 В (н.в.э.). Наблюдалось возрастание удельной поверхности от 40 до 60 $\text{м}^2/\text{г}$ по мере сдвига к более положительным потенциалам, т.е. при уменьшении величины токов осаждения. Осаждение PtRu осуществляется в микропоры нанотрубок, что препятствует укрупнению частиц металла.

В работе [48] изучался механизм электроосаждения палладия на графитовый электрод из растворов, содержащих 0.001 М PdCl_2 и 0.5 М H_2SO_4 . Показано, что электрокристаллизация палладия включала 3 стадии: адсорбцию на поверхности электрода, 2D мгновенную нуклеацию, лимитированную объединением адатомов палладия, и 3D нуклеацию, контролируемую диффузией ионов палладия. При высоких катодных потенциалах происходило равномерное распределение наночастиц палладия полусферической формы и размером от 20 нм до 50 нм (средний диаметр составил 33 нм).

Осаждение родия на пиролитический графит при потенциалах $E = -172$ мВ и $E = -232$ мВ проходило по прогрессирующему механизму, который менялся на мгновенное зародышеобразование при более отрицательных потенциалах [49].

Частицы золота были осаждены из раствора, содержащего 0.2 М NaCl , 0.4 М NaH_2PO_4 и $1.3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, на пористый графит. Средний

размер частиц золота, осажденных из раствора с рН 3, составил 65.8 нм. Установлено, что при более высоких рН образовывались губчатые дендримеры золота [50].

В качестве подложки для электроосаждения благородных металлов (золото, платина, палладий) часто используют углеродные нанотрубки [51]. Процесс проходил в потенциостатическом режиме с изменением времени осаждения, потенциала осаждения и концентрации солей металлов. Установлено, что при потенциале осаждения $E = 0.2$ В (Ag/AgCl) на стенках углеродных нанотрубок образовывались частицы металла размером 6 нм. При более же отрицательных потенциалах ($E = -0.8$ В (Ag/AgCl)) нанотрубки практически полностью были покрыты частицами металла размером 60 – 90 нм. Также было установлено, что с увеличением времени осаждения и концентрации солей металлов, размер осажденных частиц металлов увеличивался.

На углеродную подложку могут быть осаждены и биметаллические катализаторы. Методом гальванического вытеснения на саже Vulcan XC-72 сформированы Pt (Cu)-катализаторы со структурой «ядро-оболочка». Метод гальванического вытеснения основан на контактном вытеснении неблагородного металла благородным металлом. Сначала на углеродную подложку осадили медь. Образовались довольно крупные кристаллиты меди размером 0.5 – 2 мкм. Затем электрод Cu/C привели в контакт с раствором H_2PtCl_6 . Платина могла осадиться на отдельные участки поверхности меди, а также на частицы сажи. Процесс замещения меди платиной в основном лимитировался скоростью диффузии H_2PtCl_6 к поверхности электрода. Показано, что процесс формирования частиц «ядро-оболочка» сопровождался разрушением исходных достаточно крупных частиц меди. Наиболее вероятно, что основная часть платины находилась в больших конгломератах [52].

1.4. Электрокаталитическая активность гибридных электродных материалов

1.4.1. Электровосстановление нитрат-ионов на компактных металлах в водных растворах

Восстановление нитрат-ионов исследовано на металлических электродах, бинарных сплавах, электродах, модифицированных адатомами других металлов. Высокую электрокаталитическую активность к восстановлению нитратов в кислых растворах проявляют металлы платиновой группы [53], в щелочных растворах – медь [54]. В последнее время именно для восстановления ряда нитросоединений в присутствии адатомных слоев обнаружены значительные каталитические эффекты. Модифицированные монослоем германия, олова электроды обладают повышенной каталитической активностью, что объясняется наличием бифункционального катализа [54, 55].

Механизм электровосстановления нитрат-ионов зависит от природы электродного материала, pH электролита, электродного потенциала и присутствия молекул или ионов, добавленных в раствор исходного электролита [56]. Изменяя эти факторы, можно получить разные продукты реакции. Большое число соединений азота, образующихся при восстановлении нитратов, затрудняют изучение реакции.

Наблюдается скачкообразное изменение природы процесса электровосстановления нитрат-ионов при изменении pH, заключающееся в образовании различных продуктов. Данное явление имеет место на катодах из ртути, свинца, олова и титана [57].

Доказано, что механизм электровосстановления NO_3^- -ионов проходит через стадию образования нитритной формы азота, а дальнейшее восстановление последней определяет скорость и направление всего процесса [57]. Так поляризационная кривая, полученная на кадмиевом электроде в нейтральном разбавленном растворе KNO_3 , имеет более положительную ветвь (-0.9 - -1.05 В (нас.к.э.)), которой соответствует

восстановление иона NO_3^- в ион NO_2^- , а в области потенциалов отрицательной ветви (< -1.8 В (нас.к.э.)) происходит выделение водорода с одновременным образованием нитрита и аммония [57].

Восстановление нитратов на платине осуществляется медленно и зависит от присутствия анионов и водорода на поверхности электрода. Палладиевый электрод демонстрирует низкую активность к восстановлению нитратов, родий более активный [56]. Золото не является хорошим электрокатализатором для восстановления нитратов, поскольку процесс протекает довольно медленно, в то время как серебро и медь проявляют более высокую каталитическую активность [54]. Такая тенденция может быть связана со способностью металлов адсорбировать посторонние ионы и молекулы [56]. Общая скорость электровосстановления нитратов увеличивается в соответствии с силами адсорбционного связывания.

Для переходных металлов активность электровосстановления нитратов уменьшается в следующем ряду [56]:



Электрокаталитическая активность среди следующих металлов уменьшается в ряду [56]:

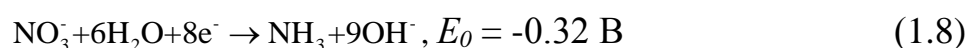
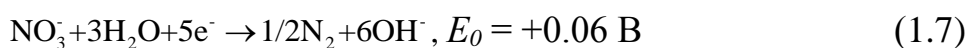
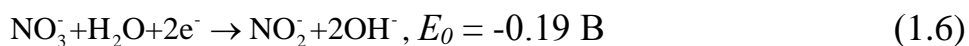


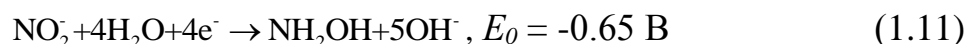
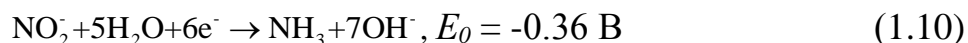
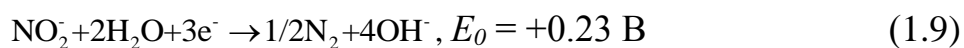
В работах [58, 59] изучено восстановление нитрат-ионов на платине в кислых растворах, которое сопровождается хемосорбцией промежуточного продукта реакции. Высказано предположение, что хемосорбированное вещество представляет собой соединение азота (+3). Установлено, что в смеси продуктов полного восстановления продукта хемосорбции преобладают газообразные соединения азота. Таким образом, в процессе восстановления нитрат-ионов образуется ряд адсорбированных промежуточных соединений. На монокристаллическом электроде Pt (100) в сернокислых и хлорнокислых растворах при потенциале 0.6 В формируется слой адсорбированного NO со степенью заполнения приблизительно 0.5 монослоя. При дальнейшем уменьшении потенциала происходит

электровосстановление NO и/или нитрат-ионов до гидроксиламина или аммиака. Процесс восстановления нитрат-ионов начинался после десорбции водорода с поверхности электрода [60]. Кроме того, установлено, что реакция восстановления нитрат-ионов – структурно чувствительная реакция, протекающая с определенными особенностями на монокристаллах разной кристаллографической ориентации. Электровосстановление нитрат-ионов проводилось на монокристаллах платины (111), (110), (554) и (553) в 0.5 М растворе H₂SO₄ и 0.5 М растворе HClO₄. Процесс осложнялся соадсорбцией водорода и анионов (сульфат-ионов и хлорат-ионов). В серной кислоте Pt (110) показала низкую активность, намного ниже, чем Pt (111). Этот факт обусловлен тем, что на протяжении всего процесса поверхность покрывалась или водородом, или сульфат-анионами. В хлорной кислоте, наоборот, Pt (110) являлась более активной, поскольку в данной среде наблюдалась сильная адсорбция нитрат-ионов на поверхности электрода. Активность Pt (554) и Pt (100) по отношению к электровосстановлению нитрат-ионов более близка к Pt (111), а Pt (553) – к Pt (110) [61].

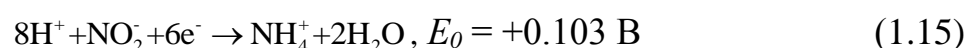
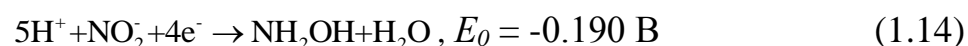
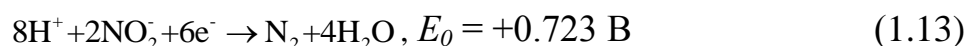
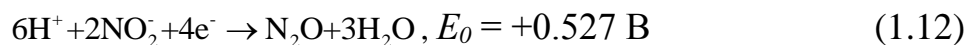
В кислой среде электровосстановление нитрат-ионов изучено на сплаве Pt:Ir в соотношении 70:30. Сплав обладал более высокой активностью в электровосстановлении нитрат-ионов по сравнению с чистыми Pt и Ir, поскольку на поверхности электродов осуществлялся бифункциональный катализ. На платине проходила адсорбция промежуточных соединений, а на иридии их дальнейшее восстановление [62].

Предложенный механизм восстановления нитрат-ионов в щелочных растворах можно описать более полной схемой. Исследования проводились на олове [63, 64], цинке [54], меди [54, 65, 66]. В щелочных средах нитраты восстанавливаются с образованием следующих веществ (E_0 – потенциал, относительно хлоридсеребряного электрода) [67]:





Восстановление нитратов и нитритов [68] в кислых растворах осуществляется при более положительных потенциалах (E_0 – потенциал, относительно каломельного электрода):



Наличие нескольких пиков на поляризационной кривой, следовательно, стадийность процесса и электролиз раствора, содержащего нитрат-ионы, при различных потенциалах позволяют говорить о том, что процесс зависит от электродного потенциала. В процессе электролиза при правильном выборе электродного материала и потенциалов восстановления образуются разные азотсодержащие продукты [53]. В работе [67] показано, что нитриты являются основным продуктом восстановления нитратов на серебряном катоде. Восстановление на никеле сопровождается образованием азота, а на цинке и меди – аммиака.

Присутствие различных анионов и катионов в растворе может иметь большое влияние на каталитическую активность электрода по отношению к реакции восстановления нитратов. Ингибирующее влияние может быть связано с конкурирующей адсорбцией между нитрат-ионами и другими анионами [54]. Обнаружено также влияние катионов на каталитическую активность электрода. В работе [54] исследован каталитический эффект ускорения электровосстановления нитратов в присутствии ионов олова в растворе. Также модификация поверхности электрода разными соединениями и ионами может существенным образом повлиять на восстановление нитрат-ионов. Электровосстановление нитрат-ионов до

аммиака было исследовано на золотом электроде, модифицированном тиомочевинной, мочевиной, иодид- и сульфид-ионами, в 0.5 М растворе NaNO_3 ($\text{pH} = 12.5$) [69]. Поверхность электрода, покрытая тиомочевинной, является самой эффективной в реакции электровосстановления нитрат-ионов: на ней наблюдался самый высокий выход по току аммиака, равный 85 %, в сравнении с электродом, модифицированным мочевиной, для которого выход по току составил 37 %. Самый большой выход по току в выделении водорода наблюдается для электродов I/Au S^{2-}/Au , 43 % и 46 % соответственно. Выход по току для аммиака составляет 50 % и 48 % соответственно. Для компактного золотого электрода выход по току для аммиака 58 %.

На таких металлах как платина и родий исследовано влияние концентрации нитрат-ионов на ток восстановления [54]. Порядок реакции восстановления нитратов на платине равен 0.51, на родии – 0.34. Рассчитанные тафелевские наклоны для различных металлов позволяют говорить о том, что перенос первого электрона является скоростью определяющей стадией [54].

Одним из промежуточных продуктов восстановления нитратов являются ионы NO^- , стабилизация которых достигается их димеризацией [65]. Образование димеров облегчается медным электродом, поскольку длина связи $\text{Cu}-\text{Cu}$ (1.32 Å) сравнима с длиной связи $\text{N}-\text{N}$ (1.4 Å). Когда число ионов NO^- на поверхности электрода становится большим, они димеризуются и образовавшиеся димеры адсорбируются сильнее ионов NO^- , так как образуют две связи с металлом [65].

В работе [70] изучены электрокаталитические свойства меди в реакции восстановления нитрат-ионов в кислых растворах. Общая схема восстановления нитрат-ионов до аммония представлена на рис. 1.1.

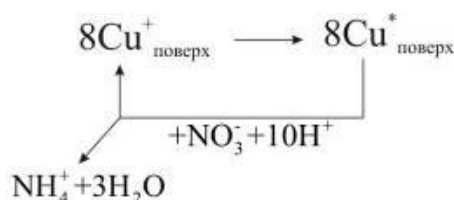


Рис. 1.1. Схема восстановления нитрат-ионов в кислых растворах.

Процесс восстановления нитрат-ионов на меди в кислых растворах, так же как и в щелочных средах, лимитируется доставкой NO_3^- к поверхности электрода. Аномально высокая активность медного катода по отношению к иону NO_3^- объясняется тем, что процесс восстановления нитрат-ионов на медном катоде в кислой среде происходит при более положительных потенциалах, чем на других металлах, не подвергающихся растворению в данных условиях. В кислой среде значения потенциалов восстановления иона гидроксиламмония (NH_3OH^+) на меди сильно облагорожены. Так как ион NH_3OH^+ является промежуточным продуктом в процессе электровосстановления нитрат-ионов до аммиака, то и потенциал общего процесса $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$, должен сдвинуться в положительную сторону [57].

1.4.2. Электровосстановление нитрат-ионов на нанодисперсных металлах

Одним из способов снижения перенапряжения реакции электровосстановления нитрат-ионов является модифицирование поверхности электрода каталитическими материалами. Металлофталоцианин (MPc), адсорбированный на стеклоуглероде, проявляет каталитическую активность в различных реакциях восстановления и окисления [67].

Потенциала восстановления нитрит-ионов и нитрат-ионов в щелочной среде на стеклоуглероде, модифицированном металлофталоцианином, смещается в положительную сторону:



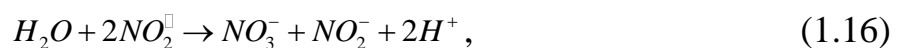
CuPc снижает перенапряжение для восстановления нитрит-ионов и нитрат-ионов в большей степени по сравнению с другими MPc. Стеклоуглерод, модифицированный CuPc, обладает самой высокой электрокаталитической активностью к реакциям электровосстановления нитрат-ионов и нитрит-ионов. В то время как ток данных реакций с увеличением концентрации NO_3^- и NO_2^- ионов на немодифицированном стеклоуглероде практически не

увеличивается. Электровосстановление на МРС-стеклоуглерод идет до аммиака и, возможно, до азота [67].

Графитовый электрод, модифицированный полипирролом, в который впоследствии была осаждена медь, использовался для электрокаталитического восстановления нитрат-ионов. Электроосажденная медь способствует быстрому превращению нитрат-ионов в нитрит-ионы, концентрация нитрит-ионов возрастает с увеличением количества меди [71].

В работе [72] изучены электрокаталитические свойства полиэтилендиокситиофена, модифицированного медью и палладием. В пленке полимера толщиной около 300 нм методом электроосаждения были получены кристаллы Pd размером 20-50 нм. Предварительное осаждение меди в полимер увеличивает скорость электрокристаллизации палладия, что может быть связано с наличием активных центров (Pd заменяется на Cu). Биметаллическое модифицирование полимера достигается путем осаждения Pd, а затем – Cu. Электроосажденные кристаллы меди являются электроактивными для восстановления нитрат-ионов. PdCu модифицированный полимерный электрод подавляет реакцию восстановления водорода и стимулирует электровосстановление нитрат-ионов.

Электровосстановление нитрат-ионов исследовано на компактном золотом электроде, модифицированном наночастицами серебра, который служил в качестве сенсора для количественного обнаружения нитрат-ионов в водных растворах, содержащих разную концентрацию растворенного кислорода. Такой сенсор способен определить до $10 \cdot 10^{-6}$ моль/л NO_3^- -ионов в морской воде. В связи с тем, что в растворе присутствует кислород, возможны два параллельных процесса, связанных с переносом электронов: диспропорционирование радикалов диоксида азота на наночастицах серебра, электроосажденных на золотой электрод,



или самопроизвольная реакция между пероксидом водорода, образовавшимся, главным образом, на поверхности золота при электровосстановлении кислорода,



и нитрит-ионами, образовавшимися при восстановлении нитрат-ионов на наночастицах серебра [73], с формированием пероксинитрит-аниона



При pH = 4.9 анион превращался в кислоту ONOOH, которая распадалась с образованием нитрат-ионов



Именно с тем, что за счет реакции (1.19) увеличивалось содержание нитрат-ионов в приповерхностном слое электрод/раствор, связывали увеличение скорости электровосстановления нитрат-ионов (плотность тока пика увеличилась в 2.5 раза).

Электрод, состоявший из стеклоуглерода, модифицированного геминном, с диспергированными наночастицами золота размером 18 нм и осажденным на них кадмием при потенциале «недонапряжения», оказывал двойное электрокаталитическое действие на реакцию электровосстановления нитрат-ионов в водных растворах с pH = 3. Электровосстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов проходило под действием кадмия, осажденного на наночастицах золота. Дальнейшее восстановление нитрит-ионов осуществлялось на поверхности гемин/стеклоуглерод с образованием гидроксилamina. Для определения гидроксилamina использовался золотой вращающийся дисковый электрод с кольцом [74].

Изучена реакция электровосстановления нитрат-ионов на нанокompозитном многослойном покрытии из Ag и Pb, осажденном на Au(111) [75]. Ток восстановления нитрат-ионов увеличивается линейно с ростом концентрации NO₃⁻ ионов, что демонстрирует каталитический эффект композитного электрода по отношению к реакции. Маленькие значения тока для Pb/Ag(111) показали, что слой серебра на золоте является важным

компонентом для каталитического эффекта композита. Результаты электровосстановления нитрат-ионов на Pb/Au(111), Ag/Au(111) и Pb/Ag(111) подтвердили, что трехметаллический композит Ag-Pb/Au(111) выступает в роли эффективного катализатора.

Осаждение небольшого количества таких металлов, как Pd, Pt, Ag, Ni или Cu, на железо увеличивает скорость реакции. В работе [76] осаждение меди в разных количествах на железо проводили с целью увеличения скорости электровосстановления нитрат-ионов. Максимальная скорость достигается при содержании меди от 0.25 до 0.5 %. При содержании меди выше 0.5 % скорость падает. Размер большинства частиц меди на поверхности железа, не подвергавшегося обработке, составляет 750-850 нм в диаметре. Частицы размером около 150 нм и более равномерно распределенные были зафиксированы на обработанном электроде.

В отсутствии нитрат-ионов в водном растворе на Cu/Fe протекают следующие реакции:

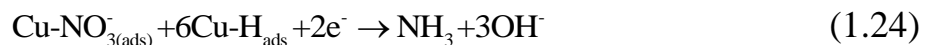
анодная реакция



катодная реакция



При добавлении нитрат-ионов в раствор они могут адсорбироваться на поверхности Cu и восстанавливаться до аммиака соседними адсорбированными атомами водорода



Для создания электрохимического сенсора, который способен определить довольно низкое содержание нитрат-ионов в водных растворах, медь электроосадили на платиновый микроэлектрод. Средний диаметр частиц меди составил 100 нм. Такой сенсор способен определить

концентрацию нитратов от 12.5 мкМ/л до 300 мкМ/л [77]. Также известно, что на платине, модифицированной адатомами меди, скорость электровосстановления нитрат-ионов на несколько порядков выше, чем на чистой платине [78]. Основным продуктом реакции на модифицированном адатомами меди платиновом электроде является N_2O , в то время как на чистой платине – NH_3 .

Электрохимическое восстановление нитрат-ионов исследовано на графитовом электроде, модифицированном Rh [68]. Показано, что в кислых растворах образуется NH_4^+ , в щелочной среде - NO_2^- .

В работах [79, 80] электрохимическое восстановление нитрат-ионов изучено в щелочном растворе на графите, модифицированном Cu и Pd. Путем электроосаждения были получены частицы размером 250 нм. Присутствие палладия на каталитической поверхности смещает потенциал реакции в положительную сторону и увеличивает фарадеевский ток. Энергия активации электровосстановления нитрат-ионов на Cu/графит составила 32 кДж/моль, на Cu-Pd/графит – 18 кДж/моль. Палладий обеспечивает образование азота, в то время как на меди образуется аммиак. Максимальный выход азота равен 70 % и был достигнут с поверхностным содержанием Pd 95 % и Cu 5 % [79]. Электрод, модифицированный 77 % сплавом $Cu_{20}Pd_{80}$ и 23 % Cu, также способствует восстановлению нитрат-ионов до азота с эффективностью в 76 % [80]. Аналогичные исследования были проведены на сплавах Cu-Ni различного состава, электроосажденных на никелевую подложку. Сплавы $Cu_{80}Ni_{20}$ и $Cu_{90}Ni_{10}$ проявили высокую эффективность в реакции нитрат-ионов по сравнению с медью или никелем. Кроме того, на меди образовывалась смесь таких продуктов, как NO_2^- и NH_3 , а на сплавах, обогащенных медью, практически единственным продуктом являлся аммиак [81].

Еще одним сплавом, проявляющим каталитическую активность в отношении электровосстановления нитрат-ионов, являлся сплав CuRh. Слой CuRh, электроосажденный на никелевую подложку, достигает толщины

5мкм. Максимальный синергетический эффект в реакции электровосстановления нитрат-ионов наблюдается при 30 % содержании Rh в сплаве [82]. Высокой активностью в реакции обладает и сплав $\text{Cu}_{45}\text{Tl}_{55}$ [83]. Порядок реакции по нитрат-ионам на нем составляет 0.72. Электродная реакция включает адсорбцию и дальнейший электрохимический процесс. Хотя Tl не проявляет заметной активности в электровосстановлении нитрат-ионов, в присутствии частиц меди он действует как эффективный промоутер, обеспечивающий адсорбцию NO_3^- -ионов на электродной поверхности с их последующей аккумуляцией на поверхности каталитических центров.

Интенсификация процесса электровосстановления нитрат-ионов наблюдается на палладиевом мембранном электроде. Измерения проводили в растворе 0.5 М H_2SO_4 с добавкой 0.1 М NaNO_3 в стационарных условиях. Обнаружено, что скорость электровосстановления нитрат-ионов на мембранном электроде выше, чем на компактном палладии, особенно, если осуществляется доставка водорода в реакционную зону с обратной стороны мембраны. Диффундирующий водород вступает во взаимодействие с промежуточным продуктом N^{3+} формы, который может частично заблокировать поверхность электрода. При этом происходит десорбция образовавшихся продуктов и освобождение электрода для дальнейшего электровосстановления нитрат-анионов [84].

1.5. Заключение

1. Электропроводящие свойства композитов определяются количеством и распределением металла в полимере. Для обеспечения электропроводности необходимы условия для беспрепятственного переноса электронов между частицами электрокатализатора.
2. Электровосстановление нитрат-ионов зависит от pH среды, материала катода, присутствия в растворе посторонних ионов. В результате изменения факторов влияющих на реакцию могут быть получены разные продукты.

3. Частицы высокодисперсных металлов, осажденных на разные подложки, увеличивают скорость электровосстановления нитрат-ионов и могут изменять механизм реакции.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В главе описаны методики электроосаждения меди на графитовую подложку, химического осаждения меди на углеродные волокна без использования ионообменного полимера, в ионообменную мембрану МК-40 с использованием различных восстановителей, в ионообменную мембрану МФ-4СК, модифицированную углеродными волокнами, углеродными нанотрубками или техническим углеродом. Полученные материалы охарактеризованы современными физико-химическими методами (сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), рентгенофазовым анализом (РФА), энерго-дисперсионным анализом (ЭДА)). Описано определение электрохимически активной площади электродов по образованию монослоя Cu_2O и осаждению ионов свинца Pb^{2+} при потенциале «недонапряжения» (UPD Pb), приведены условия исследования электрохимических реакций.

2.1. Синтез композита нанодисперсная медь – ионообменная матрица

2.1.1. Осаждение меди в сульфокатионообменную мембрану МК-40

Мембрана МК-40 – гетерогенная сульфокатионообменная мембрана МК-40 (ОАО «Щелкиноазот»), представляющая собой стирол, сшитый дивинилбензолом, армированный капроновой тканью (в качестве связующего используется полиэтилен) (рис. 2.1) [85].

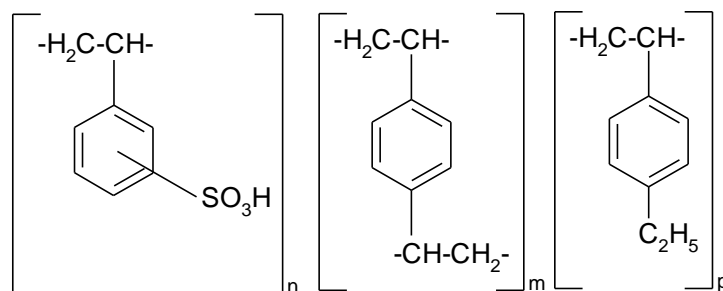


Рис. 2.1. Структурная формула катионообменной мембраны МК-40.

Для подготовки мембраны МК-40 к работе её подвергали кондиционированию [86]. Сначала мембрану замачивали в 1Н насыщенном растворе хлорида натрия NaCl на сутки для набухания. Мембрана при этом переводилась в Na⁺-форму. Для кондиционирования мембраны использовали 1 М растворы электролитов (на каждые 7 г веса мембраны использовали 100 мл раствора). Кондиционирование мембран состояло в попеременной обработке следующими растворами: HCl, дистиллированная вода, NaOH, дистиллированная вода. Обработку проводили 3 раза. Заканчивали кондиционирование обработкой раствором NaOH, которая предусматривала перевод мембран в Na⁺-форму [86].

Осаждения меди в мембрану МК-40 проводили в два этапа [87]. Сначала мембрана насыщалась ионами меди Cu²⁺ в 6% растворе CuSO₄. После отмывки необменно-поглощенного раствора обескислороженной дистиллированной водой использовали раствор восстановителя – 6% раствор дитионита натрия (Na₂S₂O₄), гидразингидрата (N₂H₄·H₂O) или боргидрида натрия (NaBH₄) в 2.5% растворе NaOH [87]. Для удаления избытка восстановителя медьсодержащую мембрану отмывали обескислороженной дистиллированной водой. Для получения композита с разным содержанием меди циклы насыщение-восстановление повторяли несколько раз.

2.1.2. Определение содержания меди в композите Cu/МК-40

Концентрация ионов меди определялась комплексометрическим титрованием раствором трилона Б в присутствии индикатора мурексида [6, 88]. Композит помещался в термостойкий стакан с 10 мл 10% азотной кислоты и нагревался на водяной бане около 20 минут. Затем раствор отбирали в мерную колбу на 50 мл и заливали композит новой порцией кислоты. Процедуру повторяли до тех пор, пока вся медь, содержащаяся в образце, не переходила в раствор, т.е. пока при добавлении новой порции кислоты к образцу не переставал образовываться раствор зеленовато-голубого цвета (раствор нитрата меди). Объем собранных порций кислоты в

мерной колбе на 50 мл довели до метки дистиллированной водой. Из колбы отбиралась аликвота объемом 10 мл, добавлялось 20 мл дистиллированной воды и буферная смесь, от которой раствор приобретал синюю окраску. Мурексид добавляли до перехода окраски раствора в зеленоватую. Титрование 0.05 М раствором трилона Б проводили до появления малинового цвета.

Расчет содержания меди проводили по формуле:

$$\varepsilon_{Cu} = \frac{a \cdot 0.05 \cdot 50}{V \cdot b}, \text{ ммоль/см}^3 \quad (2.1)$$

где a – объем трилона Б, см^3 , 50 – объем азотнокислого раствора, см^3 , b – аликвота, см^3 , V – объем композита, см^3 , 0.05 М – молярность трилона Б.

2.1.3. Синтез композита медь/мембрана МФ-4СК/углеродный носитель

Для получения композитов Cu/МФ-4СК/С раствор 7.0% мембраны МФ-4СК в изопропиловом спирте (производство НПО «Пластполимер», Санкт-Петербург) (рис. 2.2) смешивали с изопропиловым спиртом и углеродным компонентом при помощи магнитной мешалки и далее обрабатывали ультразвуком в течение 15-30 минут на ультразвуковом диспергаторе марки УЗГ 15-0,1/22 [89].

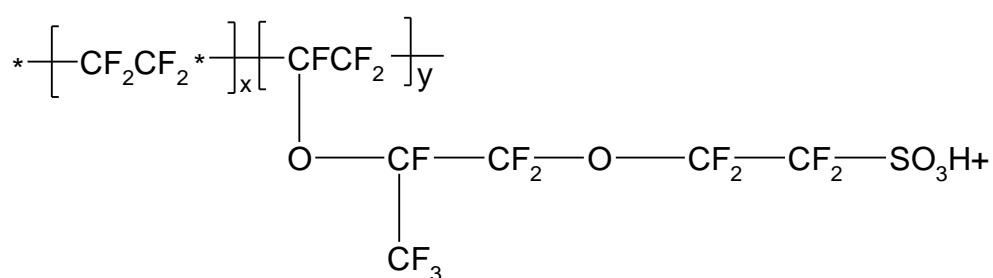


Рис. 2.2. Структурная формула перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК.

В качестве углеродного компонента использовались углеродные волокна, выращенные в вакууме (УВ, Showa Denko К.К., Япония), многослойные углеродные нанотрубки (УНТ, Нанотехцентр, Россия) и технический углерод (ТУ, Химпласт, Россия). Характеристики углеродных

материалов представлены в табл. 2.1. После этого полученную суспензию наносили на графитовый электрод ($S = 0.28 \text{ см}^2$) и сушили при комнатной температуре в течение 15 мин до полного удаления изопропилового спирта. Составы суспензий раствора мембраны МФ-4СК с углеродными волокнами и нанотрубками приведены в табл. 2.2 и 2.3. Для получения суспензий раствора мембраны МФ-4СК с сажей смешивали 22.5 мл ИПС, 0.7 г сажи и 4.87 мл или 6.04 мл 7 % раствора МФ-4СК.

Таблица 2.1.

Характеристика углеродных материалов

Параметр	УВ	УНТ	ТУ
Длина волокон, мкм	10-20	≥ 2	-
Диаметр волокон, нм	150	15-40 (наружный) 3-8 (внутренний)	-
Удельная площадь поверхности, м ² /г	13	≥ 120	171.3
Насыпная плотность, г/см ³	2.1	0.4-0.5	0.32

Таблица 2.2.

Составы суспензий раствор мембраны МФ-4СК/УВ

№	Объем мембраны V (МФ-4СК), мл	Объем изопропилового спирта, V (ИПС), мл	Масса углеродных волокон, m (УВ), г
1	0.7	16.5	1
2	2.2	16.5	1
3	3.6	16.5	1
4	5.0	16.5	1
5	6.5	16.5	1

Таблица 2.3.

Составы суспензий раствор мембраны МФ-4СК/УНТ

№	Объем мембраны V (МФ-4СК), мл	Объем изопропилового спирта, V (ИПС), мл	Масса углеродных волокон, m (УВ), мг
1	0.36	4.64	15
2	0.36	4.64	20
3	0.36	4.64	25
4	0.36	4.64	30
5	0.36	4.64	35

Осаждение меди проводили аналогично п. 2.1.1. Ионы меди восстанавливались до металлической меди в 6% растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и 2.5% NaOH . Массу меди определяли после удаления растворителя из каталитического слоя: находили массу композита путем взвешивания, по данным энерго-дисперсионного анализа, определяющего процентное содержание меди в композите, рассчитывали массу осажденной меди.

2.2. Формирование нанодисперсной меди на углеродном носителе

2.2.1. Осаждение меди на углеродные волокна

Для осаждения меди на углеродные волокна 2.5 г углеродных волокон диспергировали в 100 мл изопропилового спирта (х.ч.) в течение 10 минут, далее полученную дисперсию вводили в раствор CuSO_4 , концентрацию которого варьировали в интервале от 0.008М до 0.040М (табл. 2.4), диспергировали еще 5 минут, после чего вводили раствор восстановителя, которым в данном случае являлся 6% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 2.5% NaOH .

Полученные составы оставляли на сутки для завершения реакции. Далее суспензии фильтровали при помощи воронки Бюхнера, промывали обескислороженной водой для удаления избытка восстановителя, после чего

сушили на вакууме в течение 1 час, в результате чего были получены порошки с различным содержанием меди.

Таблица 2.4.

Составы для осаждения Cu на углеродные волокна

№	Масса углеродных волокон, m (УВ), г	Концентрация С (CuSO ₄), моль/л
1	2.5	0.008
2	2.5	0.016
3	2.5	0.024
4	2.5	0.032
5	2.5	0.040

Далее к 0.07 г каждого из полученных порошков добавляли 4.5 мл ацетона и 0.6 мл 10% раствора поливинилиденфторида (ПВДФ) в N-метилпирролидоне [90]. Структурная формула ПВДФ представлена на рис. 2.3.

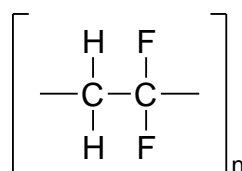


Рис. 2.3. Структурная формула поливинилиденфторида.

2.2.2. Электроосаждение меди на графитовую подложку

Электроосаждение меди на графитовую подложку проводили в трехэлектродной ячейке с разделенным катионообменной мембраной МК-40 катодным и анодным пространством. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом – графитовый электрод. Площадь рабочего графитового электрода $S = 0.28 \text{ см}^2$.

Для электроосаждения меди на графитовый электрод выбраны 0.01 М, 0.025 М растворы CuSO_4 с рН 1 и 3. Нужное значение рН получали прибавлением H_2SO_4 к растворам осаждения. Использовали реактивы марки х.ч. Осаждение меди проводили при потенциалах $E = -0.2 \text{ В}$ и -0.4 В (х.с.э.) [91].

2.3. Физико-химические методы исследования композитов

2.3.1. Измерение электронной проводимости композита Cu/МК-40

Измерения удельной проводимости композита Cu/МК-40 проведены с использованием источника питания постоянного тока Б5-47 и вольтметра В7-58/1. Образец высушивали под вакуумом в течение 1 часа для удаления воды [92]. Применяли прижимные контакты в виде полированных медных дисков, между которыми помещали исследуемый материал (рис. 2.4) [93].

Значение удельной проводимости σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{\ell}{RS} \quad (2.2)$$

где ℓ – длина проводника, см; R – сопротивление, Ом; S – площадь сечения, см^2 .

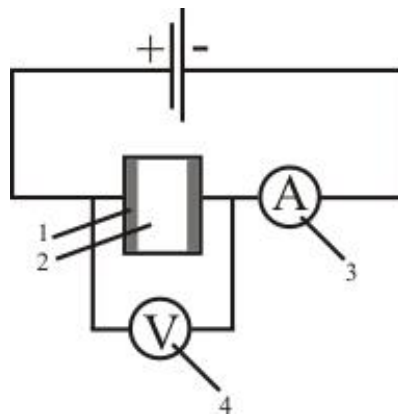


Рис. 2.4. Ячейка для измерения электронной проводимости: 1 – медные диски, 2 – образец, 3 – амперметр, 4 – вольтметр.

2.3.2. Микроскопические и рентгенографические исследования дисперсной меди в композитах

Поверхность композитов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония) при увеличении 10000

(ускоряющее напряжение 20 кВ). Образцы закреплялись на свинцовой подложке с помощью токопроводящего клея. Фотографии рельефа поверхности композитов получали на атомно-силовом микроскопе NT-MDT (Россия). Изучение микроструктуры композитов проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-100 БР. Композиты подвергались ультразвуковому диспергированию для гомогенизации их состава. Затем образцы захватывались предметной сеточкой [94].

Процентное содержание меди в композитах определяли энерго-дисперсионным анализом на анализаторе INCA Energy-250. Рентгеноструктурные исследования композитов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с CoK_α -излучением. Образцы закреплялись в кварцевой кювете. Съемку выполняли в интервале углов $2\theta^0 = 49\text{-}53^\circ$ методом сканирования по точкам с шагом 0.01 град. и временем накопления в точке 3с.

2.4. Методика снятия потенциодинамических кривых

Снятие потенциодинамических кривых проводили в трехэлектродной ячейке. В анодном отделении были расположены вспомогательные графитовые электроды. Хлоридсеребряный электрод сравнения подводился к рабочему электроду, находящемуся в катодном отделении, через капилляр Лuggина. Катодное и анодное отделения были разделены катионопроницаемой мембраной МК-40 и заполнялись фоновым электролитом. Объем раствора в катодном отделении составлял 150 мл.

2.4.1. Определение истинной площади поверхности меди в композитах

а) По образованию монослоя Cu_2O . Рабочим раствором являлся 0.05 М раствор КОН. Для проведения электрохимических измерений композит Cu/МК-40 крепился к графитовому электроду с помощью токопроводящего клея. Геометрическая площадь рабочего электрода составила 0.145 см². Анодные потенциодинамические кривые снимали при развертке потенциала

0.002 В/с в интервале потенциалов $E = -0.4 - 0.8$ В (н.в.э.) [95]. Количество электричества, пошедшее на формирование пика, рассчитывали с помощью программного обеспечения MathCad по формуле:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt, \quad (2.3)$$

где Q – количество электричества, Кл; I – сила тока, А; t – время, сек.

б) *По осаждению свинца при потенциале «недонапряжения».* Измерение истинной площади поверхности композитов методом осаждения свинца при потенциалах «недонапряжения» проводили в растворе 0.5 М NaClO_4 , доведенном до рН 1.5 кислотой HClO_4 , с добавкой 0.002 М $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ [96]. Площадь рабочего электрода $S = 0.28$ см². Количество электричества, пошедшее на образование монослоя осажденного свинца рассчитывали по формуле (2.3).

2.4.2. Электровосстановление нитрат-ионов

С целью удаления оксидов меди с поверхности компактного медного электрода и медьсодержащих композитов проводили их катодную поляризацию в фоновом электролите 0.1 М NaOH , предварительно обескислороженном аргоном в течение 1 часа при потенциале $E = -0.45$ В (х.с.э.) Потенциал изменяли со скоростью 0.002 В/с. Измерения проводили с помощью потенциостата IPC Compact.

При изучении электровосстановления нитрат-ионов потенциал изменяли от стационарного до -1.6 В (н.в.э.). Концентрация нитратов $c(\text{NaNO}_3)$ в 0.1 М растворе NaOH составила 0.001 - 0.010 моль/л. Для исследования электровосстановления нитрат-ионов использовали медный электрод (марка меди М-1) площадью $S = 0.38$ см². Перед проведением электрохимических измерений выполняли подготовку медного электрода к работе. Сначала его поверхность шлифовали грубодисперсной наждачной бумагой и постепенно переходили к мелкодисперсной. Затем поверхность электрода полировали смесью MgO . Стандартизацию поверхности медного

электрода проводили в растворе H_3PO_4 ($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$) с платиновым электродом, подавая напряжение 2 В [97].

Геометрическая площадь композитного электрода Cu/МК-40 составляла 0.145 см^2 . Для электровосстановления нитрат-ионов на композите медь-мембрана МК-40 использовали вращающийся дисковый графитовый электрод, на котором мембрана закреплялась с помощью токопроводящего клея. Композиты Cu/УВ наносили микрошприцем на вращающийся графитовый электрод площадью 0.28 см^2 и высушивались на воздухе при комнатной температуре для удаления растворителя. Толщина покрытия составила 5-7 мкм. Композиты Cu/МФ-4СК/С получены непосредственно на графитовом электроде (п.п. 2.1.3).

Продукты, образовавшиеся в результате электролиза, идентифицировали методом ИК-спектроскопии на приборе Vertex-70 (Bruker). Раствор 0.1 М NaOH, содержащий 0.1 М NaNO_3 , объемом 125 мл подвергали электролизу при потенциале $E = -1.1 \text{ В}$ (н.в.э.) на компактной меди и $E = -1.05 \text{ В}$ (н.в.э.) на композите в течение 10 часов. После длительного электролиза снимали ИК-спектры пробы растворов в интервале частот от 0 до 1800 см^{-1} .

2.5. Выводы к главе 2

1. Использование физических методов исследования позволило более детально охарактеризовать структуру металла на разных носителях.
2. Метод измерения электронной проводимости композита Cu/МК-40 позволил определить его переход из непроводящего в проводящее состояние, т.е. формирование активного электродного материала.
3. Для проведения электрохимических исследований на композите Cu/МК-40 использовали вращающийся дисковый электрод с графитовым токоподводом, к которому с помощью графитового токопроводящего клея крепился композит.

4. Ультразвуковое диспергирование смеси раствора мембраны Nafion и углеродного компонента позволило получить однородные суспензии для осаждения меди.

5. С применением электрохимических методов измерения истинной площади поверхности может быть определена электрохимически активная площадь меди, участвующая в реакции электровосстановления нитрат-ионов.

6. Оценка кинетических закономерностей и механизм электровосстановления нитрат-ионов проводились методами вольтамперометрии и ИК-спектроскопии.

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ МЕДИ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ И НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Глава посвящена основным закономерностям формирования нанодисперсной меди при электроосаждении на компактный графитовый электрод, химическом осаждении на углеродные волокна, в сульфокатионообменную мембрану МК-40 и в композит перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК/углеродный компонент (углеродные волокна, углеродные нанотрубки, технический углерод). Определены основные параметры полученных электродов: количество, размер частиц и электрохимически активная площадь поверхности меди.

3.1. Формирование нанодисперсной меди на углеродных материалах

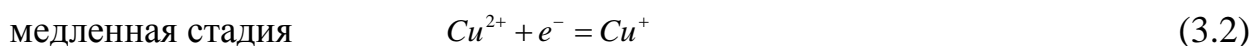
3.1.1. Электроосаждение меди на графитовый электрод

Эффективным катализаторам свойственна большая площадь поверхности, их основными характеристиками являются размер частиц и удельная площадь поверхности, относящаяся к единице массы катализатора [98, 99]. Электроосаждение меди позволяет получить малые количества высокодисперсного осадка металла на углеродной подложке. Изменяя концентрацию и pH раствора, потенциал и время осаждения, можно получить разное количество меди на поверхности графита и разные по размеру частицы меди.

На циклической вольтамперной кривой, полученной на графитовом электроде в растворе 0.01 М CuSO₄ с pH 1, наблюдается два пика: катодный пик при потенциале $E_K = 0$ В и анодный пик при потенциале $E_A = 0.73$ В (рис. 3.1). Катодный пик связан с восстановлением двухвалентных ионов меди:



Как показано в работе [100], электроосаждение меди проходит в две стадии:



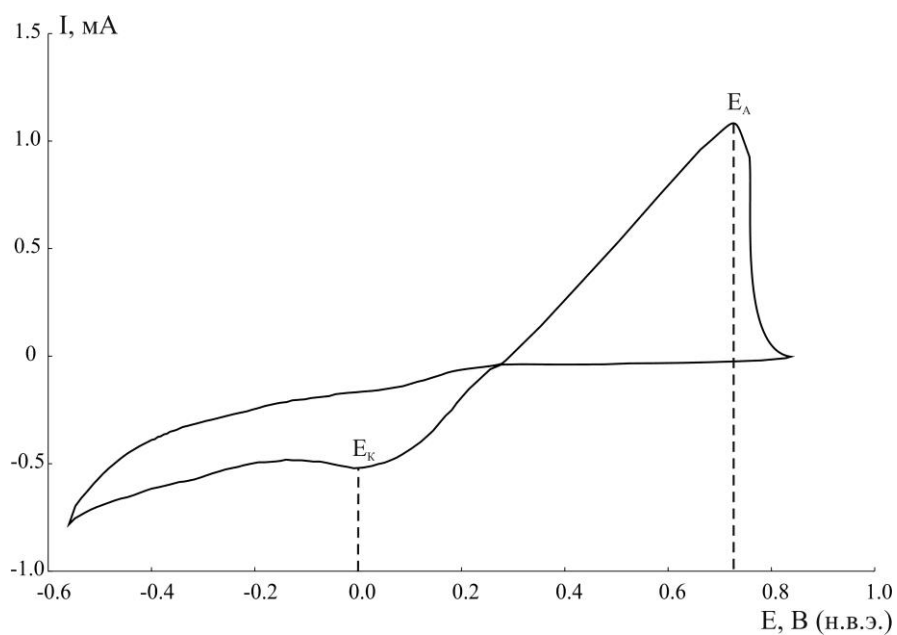
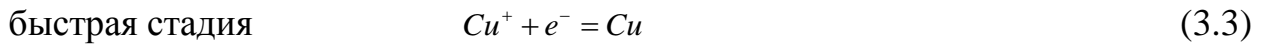


Рис 3.1. Циклическая вольтамперная кривая на графитовом электроде в растворе 0.01 М CuSO_4 со скоростью развертки потенциала $\nu = 0.02$ В/с при $\text{pH} = 1$. E_K – потенциал катодного пика осаждения меди, E_A – потенциал анодного пика растворения меди. $S_{\text{geom}} = 0.28 \text{cm}^2$.



Анодный пик соответствует растворению осажденной меди:



Для определения механизма зародышеобразования используют уравнения зависимости плотности тока от времени $i(t)$ в координатах максимальная плотность тока i_{max} и время проявления максимальной плотности тока t_{max} . Форма экспериментальных токовых транзиев электроосаждения меди, построенных в координатах $\frac{i^2}{i_{max}^2}$ от $\frac{t_{max}}{t}$, сравнивается с формой теоретических транзиев, рассчитанных по модели, которую предложили Шарифкер и Хиллс [100] для мгновенного зародышеобразования

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (3.5)$$

и для прогрессирующего зародышеобразования

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2. \quad (3.6)$$

В результате мгновенного зародышеобразования большое количество зародышей возникает одновременно, скорость нуклеации очень быстрая. Если скорость нуклеации медленная, то образование зародышей происходит постепенно с определенной постоянной скоростью, что характерно для прогрессирующего зародышеобразования [100, 101]. Для прогрессирующего зародышеобразования характерно образование полидисперсных частиц, в случае мгновенного зародышеобразования образуются частицы преимущественно одного размера.

Результаты, представленные на рис. 3.2а, показывают, что электроосаждение меди в 0.01 М растворе $CuSO_4$ с pH 1 протекает по пути прогрессирующего зародышеобразования при потенциалах осаждения $E = 0$ В и $E = -0.2$ В. В растворах с pH 1 и 3 зародышеобразование подчиняется прогрессирующему механизму (рис. 3.2б).

Условия осаждения ионов Cu^{2+} определяют не только механизм осаждения, но и количество зародышей меди, образующихся на графитовом электроде. Плотность зародышей меди N_0^{Cu} может быть рассчитана из уравнения [100]:

$$N_0^{\text{Cu}} = 0.065 \left(\frac{1}{8\pi C_0 V_m} \right)^{1/2} \left(\frac{nFC_0}{i_{\text{max}} t_{\text{max}}} \right)^2, \quad (3.7)$$

где n – число электронов, $F = 96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея, C_0 – концентрация раствора, V_m – молярный объем, t_{max} – время появления максимума тока на потенциостатической кривой осаждения, i_{max} – максимальная плотность тока, $\pi = 3.14$.

Из табл. 3.1 видно, что с увеличением рН и концентрации раствора уменьшается количество образующихся зародышей. В то время как при увеличении потенциала осаждения число образующихся зародышей меди растет.

Таблица 3.1.

Количество зародышей меди, образующихся при электровосстановлении ионов Cu^{2+} на графитовом электроде

Условия электроосаждения			Плотность зародышей меди N_0 , количество зародышей /см ²
Концентрация ионов меди в растворе $C_{\text{Cu}^{2+}}$, М	рН раствора	Потенциал осаждения E , В	
0.010	1	0	$1.16 \cdot 10^6$
0.010	1	- 0.2	$1.54 \cdot 10^6$
0.010	3	- 0.2	$0.86 \cdot 10^6$
0.025	1	- 0.2	$0.98 \cdot 10^6$

Размер частиц меди, образующихся при электроосаждении на графитовый электрод, определен из электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ (рис. 3.3). Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 3.4.

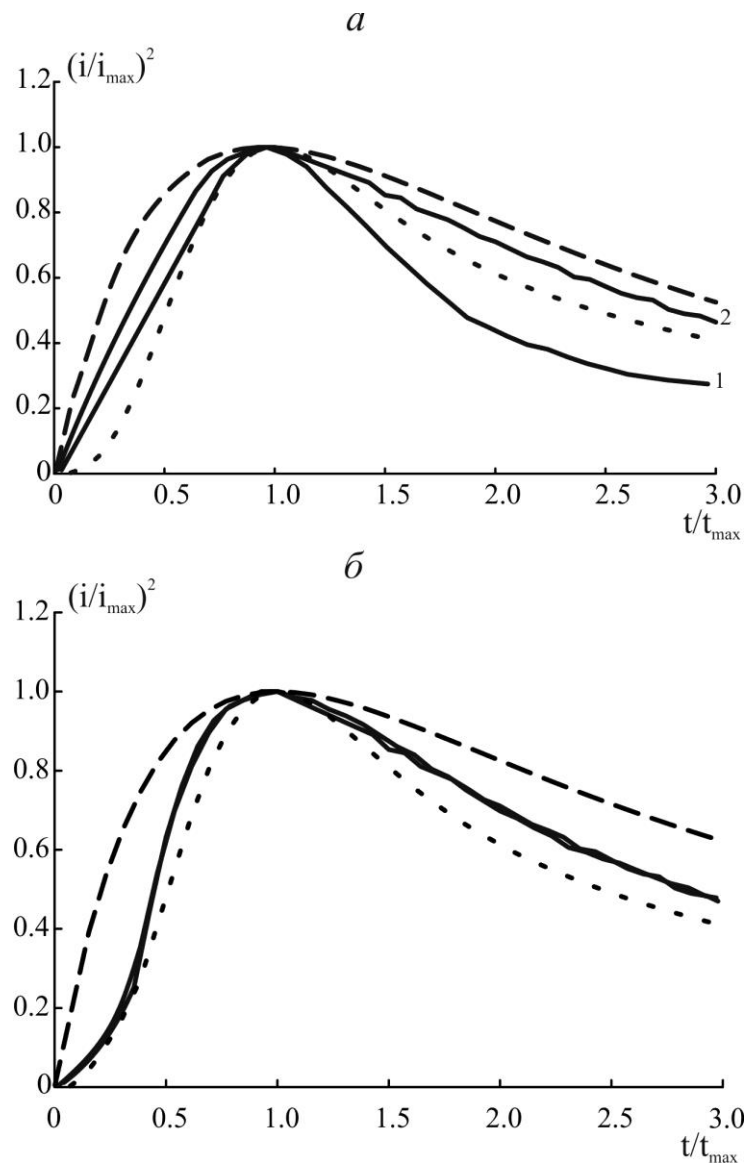


Рис. 3.2. Нормализованные токовые транзисты электроосаждения меди на графитовую подложку (сплошные кривые): *a* - в 0.01 М растворе CuSO_4 с рН 1 при потенциалах $E = -0.2$ В (1) и $E = 0$ В (2); *б* - в растворе 0.01 М CuSO_4 с рН 1 и 3, $E = -0.2$ В. Теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (3.5) для мгновенного зародышеобразования (пунктирная линия) и по уравнению (3.6) для прогрессирующего зародышеобразования (точечная линия).

В растворах осаждения с рН 1 на графитовом электроде образуются частицы меди размером до 450 нм, при рН 3 размер частиц меди увеличивается до 660 нм. С увеличением потенциала до -0.2 В изменяется морфология осажденной меди, размер частиц меди уменьшается до 150-250 нм, но образуются агломераты частиц размером 450-480 нм. Еще одним важным параметром при регулировании размера и количества частиц меди является время осаждения. Увеличение времени осаждения может привести к образованию частиц меди разного размера, поэтому для того, чтобы получить монодисперсные частицы меди малого размера, необходимо увеличить потенциал осаждения, а не время осаждения [100]. Если время осаждения составляет 20 с, то образуются частицы размером до 200 нм, если время осаждения увеличить до 40 с, то размер частиц составит около 500 – 700 нм. Таким образом, для получения монодисперсных частиц малого размера, равномерно распределенных по поверхности электрода, осаждение необходимо проводить из 0.01 М раствора CuSO_4 с рН 1 при потенциале осаждения $E = - 0.2 \text{ В}$.

3.1.2. Химическое осаждение меди на углеродные волокна

Углеродные волокна обладают высокой электропроводностью и развитой площадью поверхности, поэтому могут использоваться в качестве носителя электрокатализаторов. Осаждение металла на углеродные волокна (УВ) связано с наличием на их поверхности кислородсодержащих групп (карбоксильных или гидроксильных групп). Поскольку на поверхности углеродных волокон есть функциональные группы – ОН и – СООН, то подвижный ион водорода в таких группах способен замещаться на ионы меди [102]:

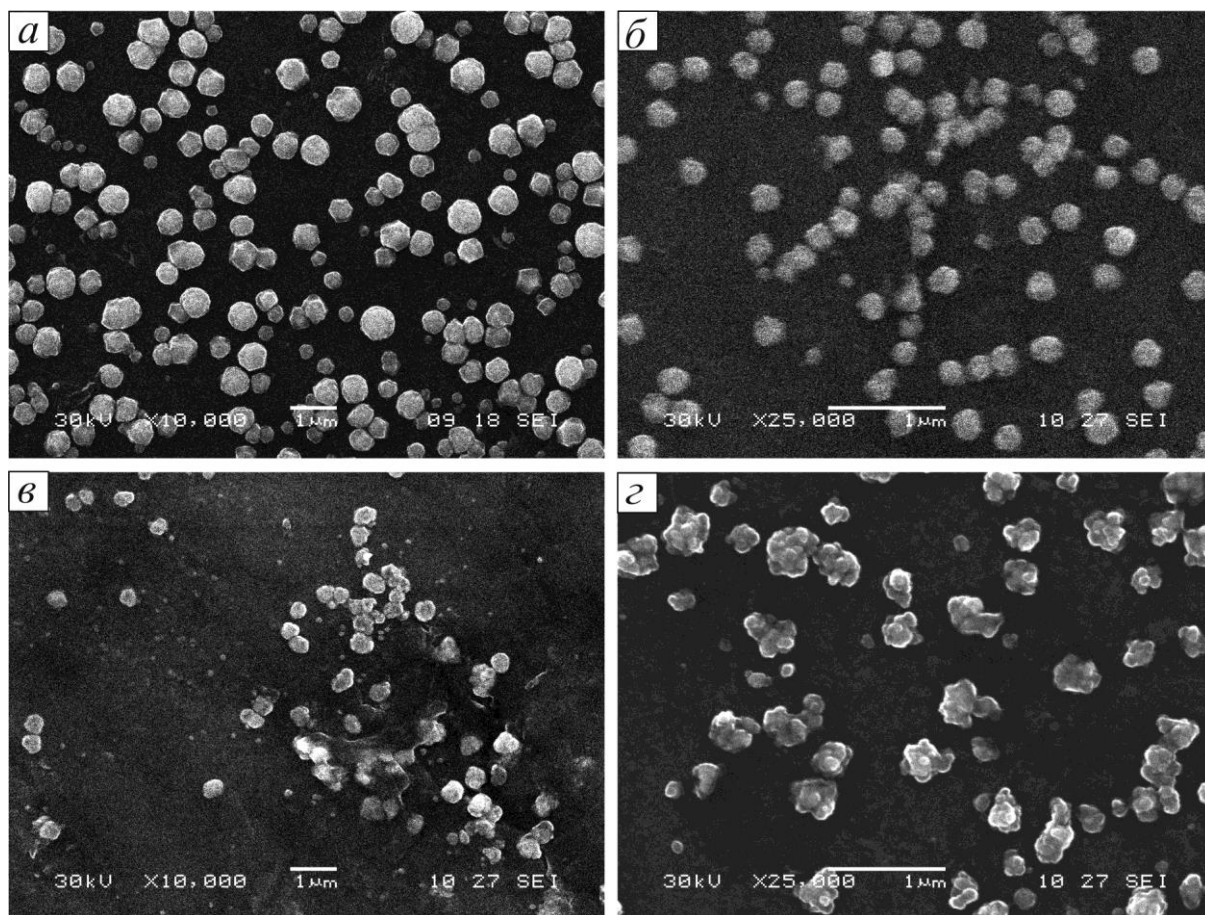


Рис. 3.3. СЭМ-микрофотографии частиц меди, электроосажденных на графитовый электрод при различных условиях: *a* - 0.01 М CuSO_4 , pH 1, $E = 0$ В, 40 с; *б* - 0.01 М CuSO_4 , pH 1, $E = -0.2$ В, 20 с; *в* - 0.01 М CuSO_4 , pH 3, $E = 0$ В, 20 с; *г* - 0.025 М CuSO_4 , pH 1, $E = 0$ В, 20 с.

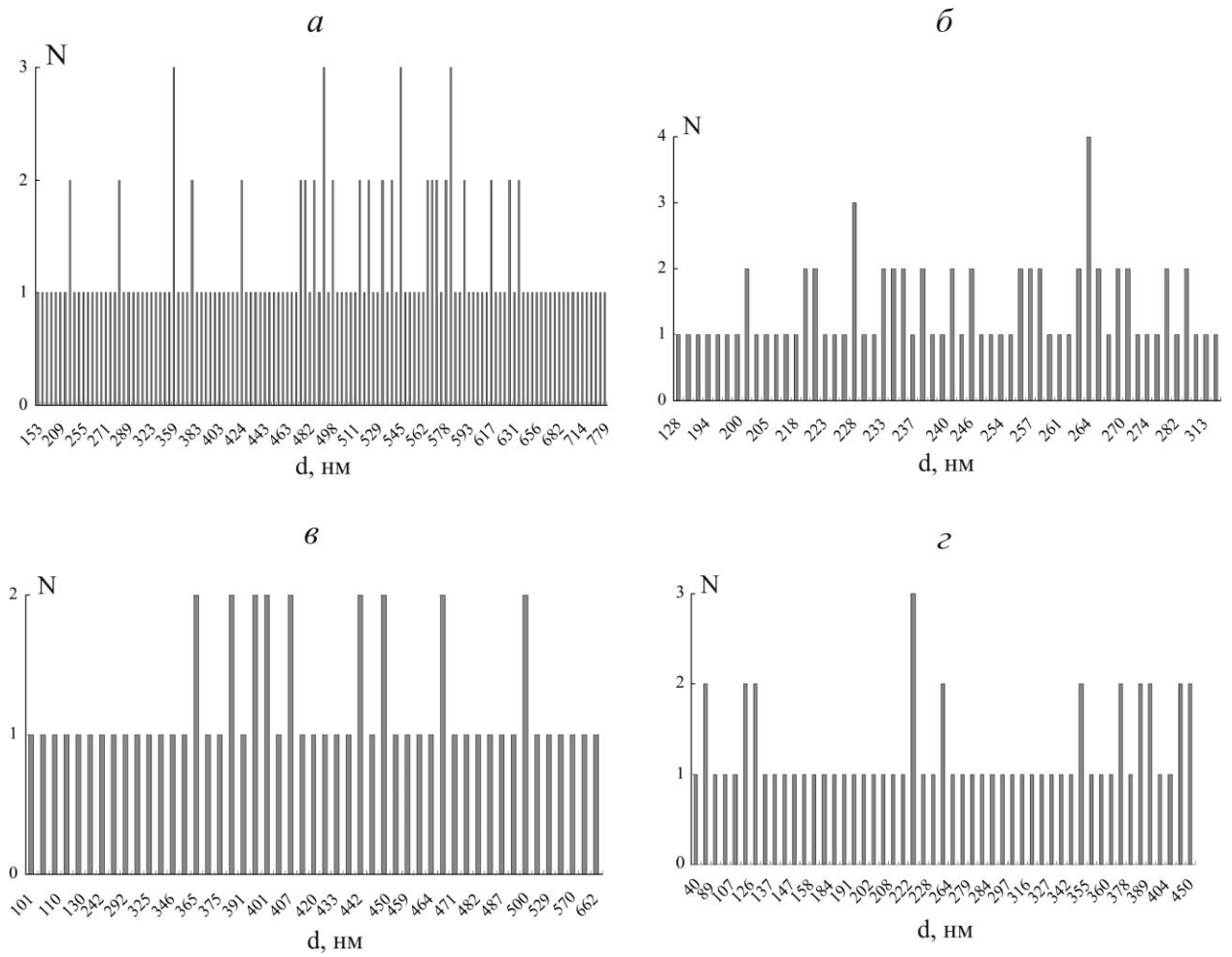
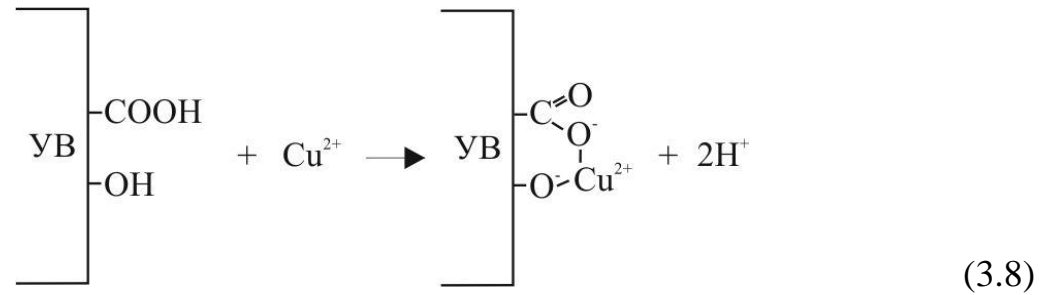
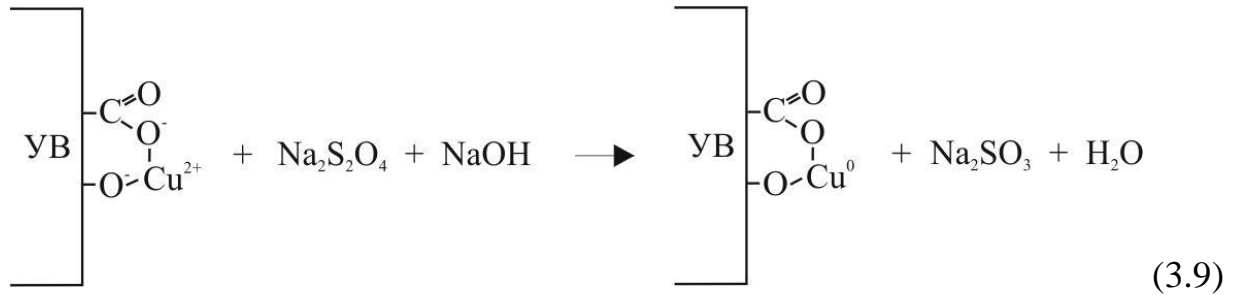


Рис. 3.4. Распределение частиц меди по размерам на графитовом электроде при различных условиях осаждения: *а* - 0.01 М CuSO_4 , pH 1, $E = 0$ В, 40 с; *б* - 0.01 М CuSO_4 , pH 1, $E = -0.2$ В, 20 с; *в* - 0.01 М CuSO_4 , pH 3, $E = 0$ В, 20 с; *г* - 0.025 М CuSO_4 , pH 1, $E = 0$ В, 20 с.



Далее проходит восстановление ионов меди с образованием частиц меди под действием восстановителя – дитионита натрия:



Микрофотографии поверхности композита Cu/УВ получены с помощью методов СЭМ (рис. 3.5). С целью определения размера частиц меди в композите Cu/УВ были получены дифракционные рентгенограммы. Средний диаметр частиц меди рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера [103] с использованием полуширины дифракционного пика (111):

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos A_0}, \quad (3.10)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения; A_0 - положение максимума дифракционного пика; β - уширение пика, обусловленное дисперсностью:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (3.11)$$

B - полуширина пика образца; b - полуширина пика эталона.

Размер частиц меди по данным РФА составляет 24-29 нм и практически не изменяется с увеличением количества меди в композите (табл. 3.2). Содержание меди в композите Cu/УВ регулировали путем изменения концентрации раствора сульфата меди на стадии насыщения углеродных волокон по схеме (3.8). Массовая доля меди в композите Cu/УВ увеличивается с повышением концентрации раствора насыщения (рис. 3.6).

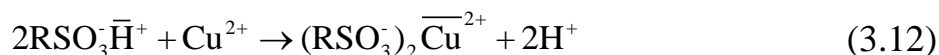
Таблица. 3.2.

Содержание меди m_{Cu} и размер частиц меди $d_{Cu}^{P\Phi A}$ в композите Cu/УВ

Содержание меди ω , масс. %	Содержание меди m_{Cu} , мкг/см ²	Размер частиц меди $d_{Cu}^{P\Phi A}$, нм
2.1	30	24±5
4.8	103	29±5
7.4	212	29±5
8.5	223	28±5

3.2. Химическое осаждение меди в ионообменную мембрану МК-40

Осаждение меди в сульфокатионообменную мембрану МК-40 выполнено путем чередования циклов ионообменного насыщения (3.12) и восстановления такими восстановителями, как дитионит натрия (3.13), боргидрид натрия (3.14) и гидразингидрат (3.15) [87]:



Подвижный ион водорода, находящийся у фиксированных групп SO_3^- , может замещаться на ион меди. В таком случае образование металлической меди при воздействии восстановителя происходит непосредственно около фиксированных сульфогрупп. Размер частиц осажденного металла может ограничиваться размером пор полимерной матрицы, в которых происходит образование металла. Полимерные матрицы, к которым относятся ионообменные мембраны, обладают системой развитых пор радиусом около 10 нм (микро - и мезопоры) и радиусом 100 нм (макропоры) [104]. Таким путем происходит стабилизация частиц металла ионообменной матрицей.

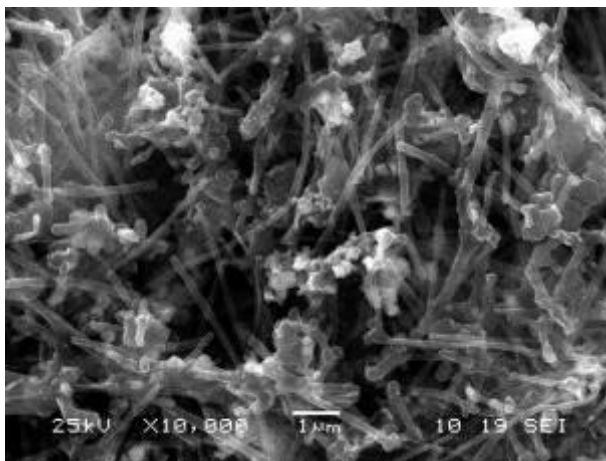


Рис. 3.5. Микрофотографии композита Cu/УВ, полученные методом СЭМ.

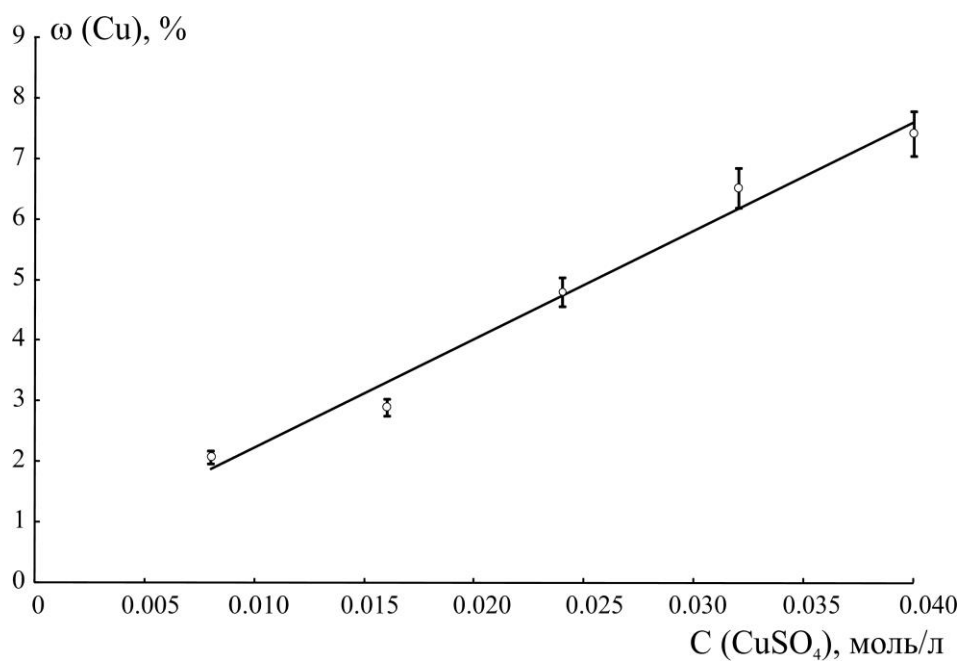


Рис. 3.6. Зависимость массовой доли меди ω в композите Cu/УВ от концентрации C исходного раствора CuSO₄.

Для композита Cu/МК-40, синтезированного дитионитом натрия, показано, что осаждение металла начинается на поверхности мембраны, и при последующих циклах насыщения-восстановления фронт дисперсной меди постепенно продвигается от границ в объем ионообменной мембраны [105]. Ступенчатое заполнение мембраны металлом обусловлено тем, что при действии щелочного раствора восстановителя в первую очередь образуется гидроксид меди [106], поскольку OH^- -ионы в силу своей более высокой подвижности первые достигают противоионы меди, а за ними диффундируют анионы восстановителя.

Поскольку ионообменная мембрана МК-40 обладает только ионной проводимостью, для создания на ее основе эффективных электродных материалов необходимо осаждение такого количества металла, чтобы у композита Me/МК-40 появилась электронная проводимость [104, 107]. По мере роста концентрации проводящих частиц металла в ионообменном полимере формируются сначала небольшие их скопления. Затем начинают образовываться изолированные кластеры, которые объединяются в проводящий бесконечный кластер [31]. В этот момент наблюдается скачкообразный переход системы из непроводящего в проводящее состояние. Электропроводящие свойства композитов определяются формой частиц металла и их размером, на эти параметры непосредственное влияние оказывает восстановитель. Из экспериментальных данных следует, что образцы композита медь-сульфокатионообменная мембрана МК-40 с содержанием металла менее 4.1 ммоль/см^3 являются практически непроводящими, что свидетельствует о разобщенности частиц металла и отсутствии электронного обмена между ними. Резкое увеличение удельной проводимости при содержании меди 4.8 ммоль/см^3 для образца, синтезированного с использованием дитионита натрия в качестве восстановителя ионов меди [92], и 9.2 ммоль/см^3 для образца, синтезированного гидразингидратом, соответствует формированию проводящего кластера в ионообменной матрице (рис. 3.7). Различие в

значениях порога перколяции для двух композитов может быть связано с особенностями морфологии меди, полученной под воздействием восстановителей [108]. Под воздействием дитионита натрия частицы меди более равномерно распределены по мембране в виде небольших скоплений, и при увеличении содержания меди образуется непрерывный фронт осажденной меди (рис. 3.8а), электрический контакт между частицами возникает при меньшем содержании металла. В композите, в котором медь осаждена гидразингидратом, при содержании меди 1.1 – 3.4 ммоль/см³ образуются отдельные частицы меди, которые осаждены неравномерно (рис. 3.8в, д), и только при увеличении содержания металла формируются скопления частиц, между которыми может возникать электрический контакт. При дальнейшем увеличении концентрации проводящей фазы (количества меди) кластер увеличивается, в результате появляются дополнительные проводящие цепочки, что приводит к монотонному увеличению электропроводности композита Me/МК-40 [31, 107].

По данным РФА размер частиц меди в ионообменной матрице МК-40 равен в среднем 20-30 нм. Результаты СЭМ указывают на существование агломератов частиц меди в ионообменной мембране МК-40 размером до 1500-1700 нм (табл. 3.3). Гистограммы распределения частиц меди по размерам в композитах Cu/МК-40 представлены на рис. 3.9. Размеры частиц, определенные методами СЭМ и РФА, значительно различаются ввиду образования крупных агрегатов из нанодисперсной меди. Два и более кристаллита, определенных методом РФА, могут объединяться через границы зерен и образовывать частицы, обнаруживаемые сканирующим электронным микроскопом [109]. Таким образом, частицы размером более 100 нм состоят из структурных элементов меньших размеров (табл. 3.3).

Электронные микрофотографии композита на основе мембраны МК-40 (рис. 3.8) позволяют говорить о том, что морфология осажденной меди определяется природой восстановителя [108]. Под действием дитионита натрия образуются агломераты частиц меди размером до 1500 нм (рис. 3.8а).

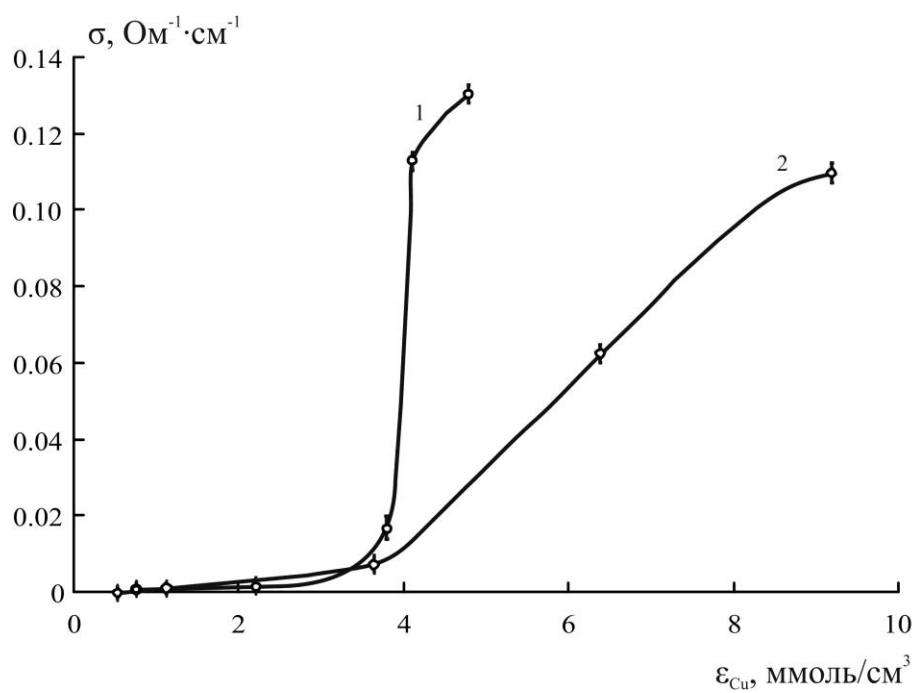


Рис. 3.7. Зависимость электронной проводимости σ композита Cu/МК-40 от количества (емкости) осажденной меди ϵ_{Cu} с использованием восстановителей: 1 – Na₂S₂O₄, 2 – N₂H₄·H₂O.

Таблица 3.3.

Размер частиц меди d_{Cu} в мембране МК-40, определенный методами СЭМ и РФА, для композитов Cu/МК-40, синтезированных различными восстановителями

Восстановитель	ε_{Cu} , ммоль/см ³	$d_{Cu}^{СЭМ}$, нм	$d_{Cu}^{РФА}$, нм
Na ₂ S ₂ O ₄	0.8±0.1	70 – 1200	22±5
	3.8±0.4	180 – 1700	20±5
	4.8±0.5	210 – 1500	27±5
N ₂ H ₄	1.1±0.1	250 – 1100	20±5
	3.4±0.3	520 – 1200	25±5
	9.2±0.9	180 – 1700	28±5
NaBH ₄	0.9±0.1	–	15±5
	3.1±0.3	–	23±5
	6.1±0.6	–	25±5

Если восстановителем является боргидрид натрия, то образуется рыхлый осадок меди (рис. 3.8б). Медь в композитах распределена неравномерно, особенно ярко это наблюдается для композитов Cu/МК-40, в которых в качестве восстановителя для формирования частиц меди использовали гидразингидрат (рис. 3.8в). По мере увеличения содержания металла образуются агломераты, размер которых может составлять 900 – 1700 нм (рис. 3.8г, 3.8д, 3.8е). Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 3.9.

С помощью атомно-силовой микроскопии получены трехмерные изображения рельефа поверхности композитов и определена высота рельефа поверхности (рис. 3.10). Полученные данные подтверждают данные СЭМ для поверхности композитов. Рыхлый осадок меди, полученный восстановлением боргидридом натрия, имеет наименьшую высоту рельефа (рис. 3.10в).

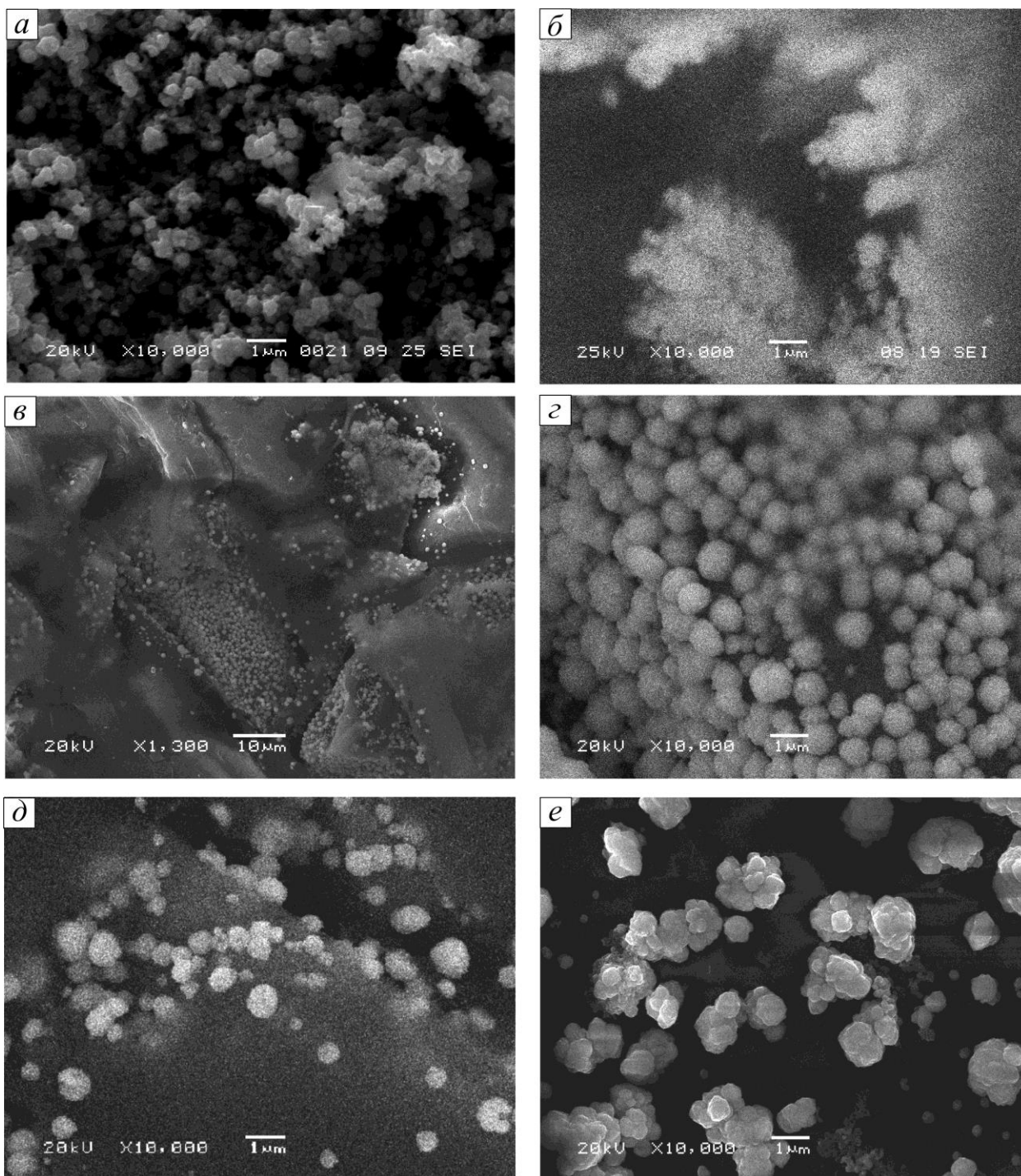


Рис. 3.8. Микрофотографии СЭМ поверхности композитов Cu/МК-40: *a* – восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\epsilon_{\text{Cu}} = 4.8$ ммоль/см³; *б* – восстановитель NaBH_4 , $\epsilon_{\text{Cu}} = 6.1$ ммоль/см³; *в*, *г* – восстановитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\epsilon_{\text{Cu}} = 3.4$ ммоль/см³; *д* – восстановитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\epsilon_{\text{Cu}} = 1.1$ ммоль/см³; *е* – восстановитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\epsilon_{\text{Cu}} = 9.2$ ммоль/см³.

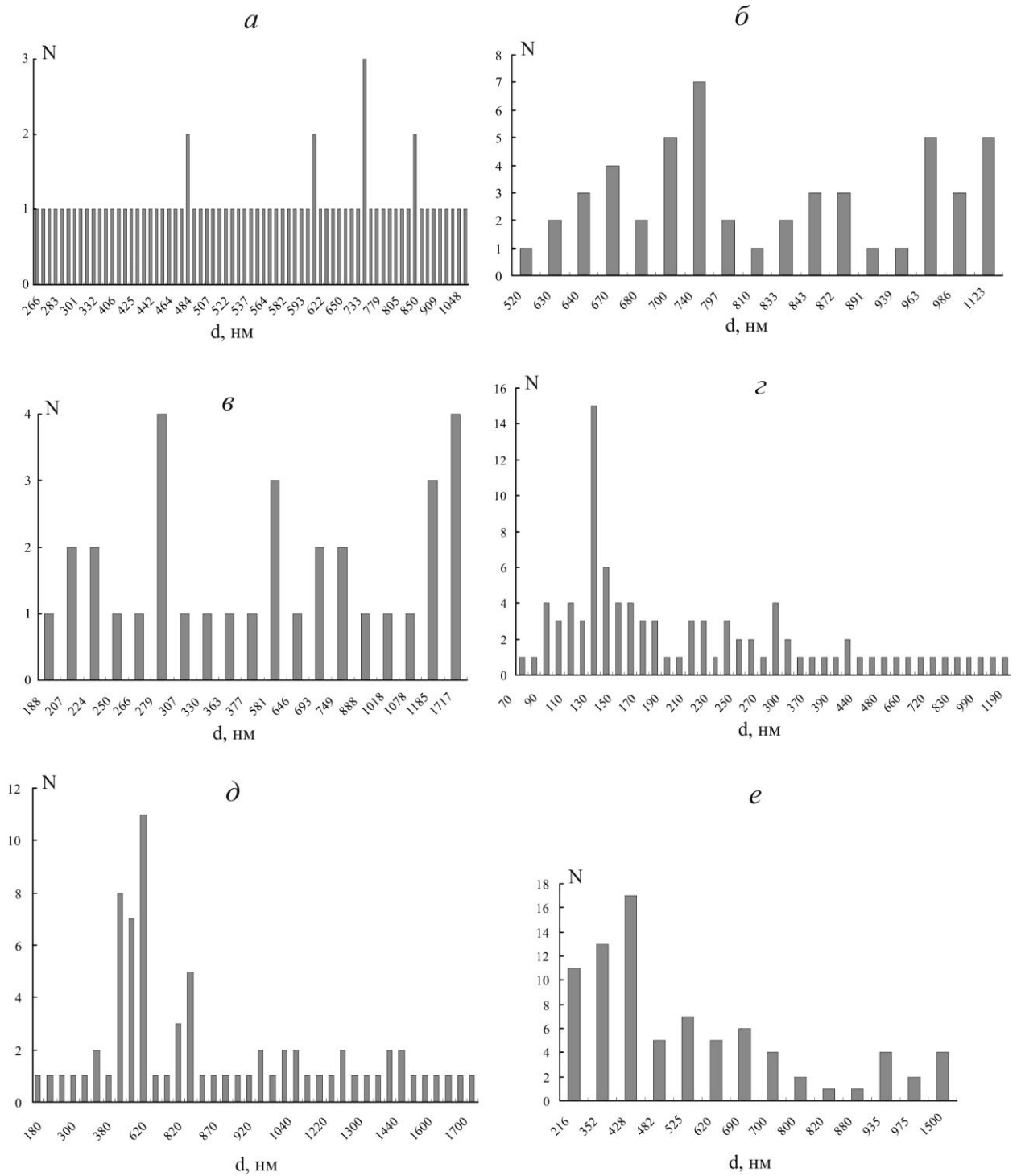


Рис. 3.9. Гистограммы распределения частиц меди по размерам в композитах Cu/МК-40, синтезированных разными восстановителями: *a* – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 1.1$ ммоль/см³; *б* – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 3.4$ ммоль/см³; *в* – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 9.2$ ммоль/см³, *г* – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 0.8$ ммоль/см³, *д* – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 3.8$ ммоль/см³, *е* – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 4.8$ ммоль/см³.

Большой по высоте рельеф имеют частицы меди на поверхности композитов, синтезированных дитионитом натрия и гидразингидратом (рис. 3.10а, 3.10б). По сравнению с мембраной МК-40 композиты Cu/МК-40 обладают более развитой поверхностью за счет осажденных частиц меди (табл. 3.4).

Таблица 3.4.

Характеристические параметры микрорельефа, полученные из АСМ-изображений композитов Cu/МК-40

Определяемый параметр	Мембрана МК-40	Композит Cu/МК-40		
		Na ₂ S ₂ O ₄	N ₂ H ₄	NaBH ₄
Максимальная высота неровностей, Max, нм	80	722	289	204
Средняя высота неровностей, нм	37	240	161	96
Высота неровностей по 10 точкам, R _z , нм	40	351	145	102
Средняя арифметическая шероховатость, R _a , нм	12	55	31	15
Средняя квадратичная шероховатость, R _q , нм	15	71	38	24

3.3. Химическое осаждение меди в композит перфторированная сульфокатионообменная мембрана МФ-4СК/углеродный компонент

Использование композитных электрокатализаторов на основе ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродного проводящего компонента позволяет допировать малые количества металла, поскольку электронная проводимость в таких системах обеспечивается углеродом. Углеродный компонент обладает стабильной электронной проводимостью независимо от проводимости полимера и количества металла. Ионообменный полимер МФ-4СК служит носителем частиц катализатора и обеспечивает их объемное распределение.

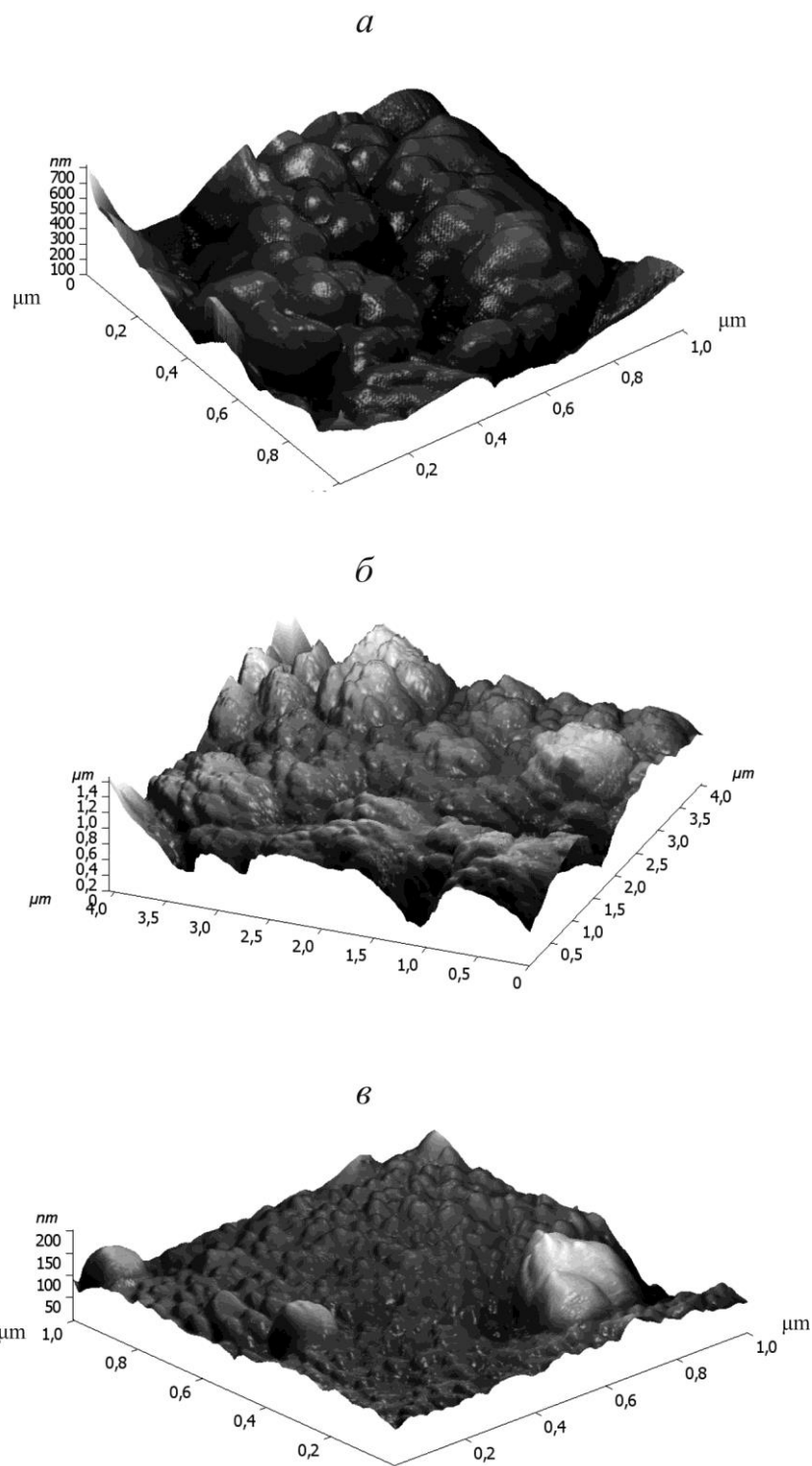


Рис. 3.10. Изображения АСМ рельефа композитов Cu/МК-40, синтезированных с использованием различных восстановителей: *a* – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 4.8$ ммоль/см³; *б* – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\varepsilon_{\text{Cu}} = 9.2$ ммоль/см³; *в* – NaBH_4 , $\varepsilon_{\text{Cu}} = 6.1$ ммоль/см³.

Варьирование содержания меди в таких композитах происходит за счет изменения концентрации полимера в исходной суспензии. На примере композита Cu/МФ-4СК/УВ показано, что с увеличением количества мембраны в исходной суспензии МФ-4СК/УВ и, следовательно, числа сульфогрупп $-SO_3^-$ возрастает содержание меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ (рис. 3.11). Ультразвуковое диспергирование суспензии МФ-4СК/УВ обеспечивает равномерное распределение ионообменного полимера, который способен к ионному обмену по реакции (3.12). Помимо углеродных волокон, в качестве электропроводящего наполнителя в композитах Cu/МФ-4СК/С могут быть использованы многослойные нанотрубки (УНТ) и электропроводный технический углерод (ТУ).

Микрофотографии поверхности композитов Cu/МФ-4СК/С с разными углеродными компонентами представлены на рис. 3.12. На микрофотографиях, полученных методом СЭМ, отчетливо видны углеродные волокна и нанотрубки в композитах Cu/МФ-4СК/С, представляющие собой цилиндрические образования (рис. 3.12а, б). Поскольку метод СЭМ не позволяет установить наличие частиц меди в данных композитах, крупные частицы меди удалось зафиксировать только на поверхности композита Cu/МФ-4СК/ТУ (рис. 3.12в), для более детального исследования морфологии композитов применяли метод ПЭМ.

На рис. 3.13а видны углеродные волокна, окруженные полимером. На дифракционной электронограмме присутствуют кольца, расчет межплоскостных расстояний по которым дает дифракционные линии, характерные для углерода (рис. 3.13б). Микрофотография исследуемого композита Cu/МФ-4СК/УВ представлена на рис. 3.13в. Необходимо отметить яркую электронограмму, характерную для кристаллической структуры (рис. 3.13г). Расчет межплоскостных расстояний по электронограмме подтверждает наличие рентгенографических линий, характерных для меди.

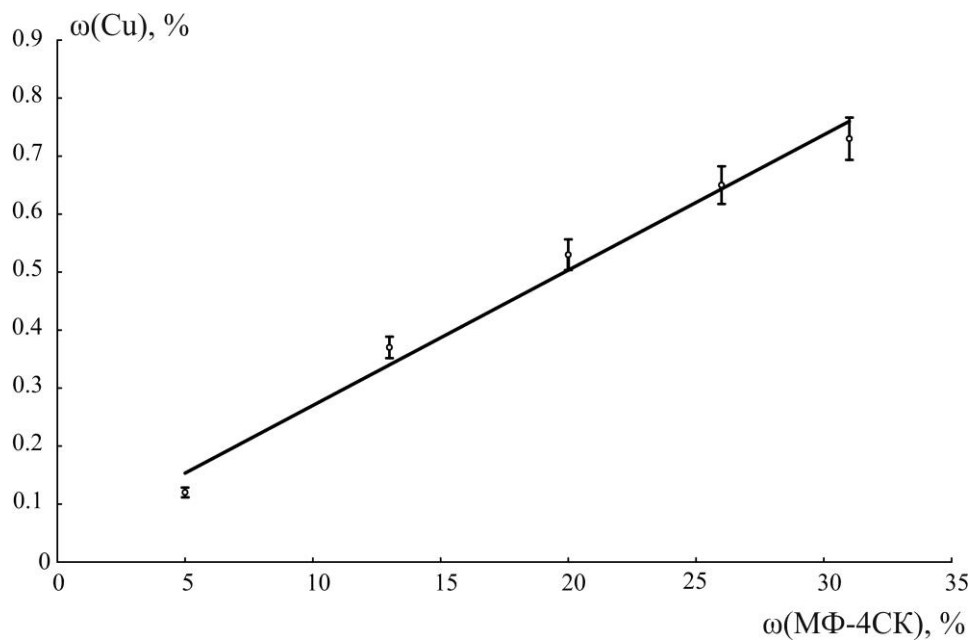


Рис. 3.11. Зависимость массовой доли меди $\omega(\text{Cu})$ в композите $\text{Cu}/\text{МФ-4СК}/\text{УВ}$ от массовой доли ионообменной мембраны $\omega(\text{МФ-4СК})$.

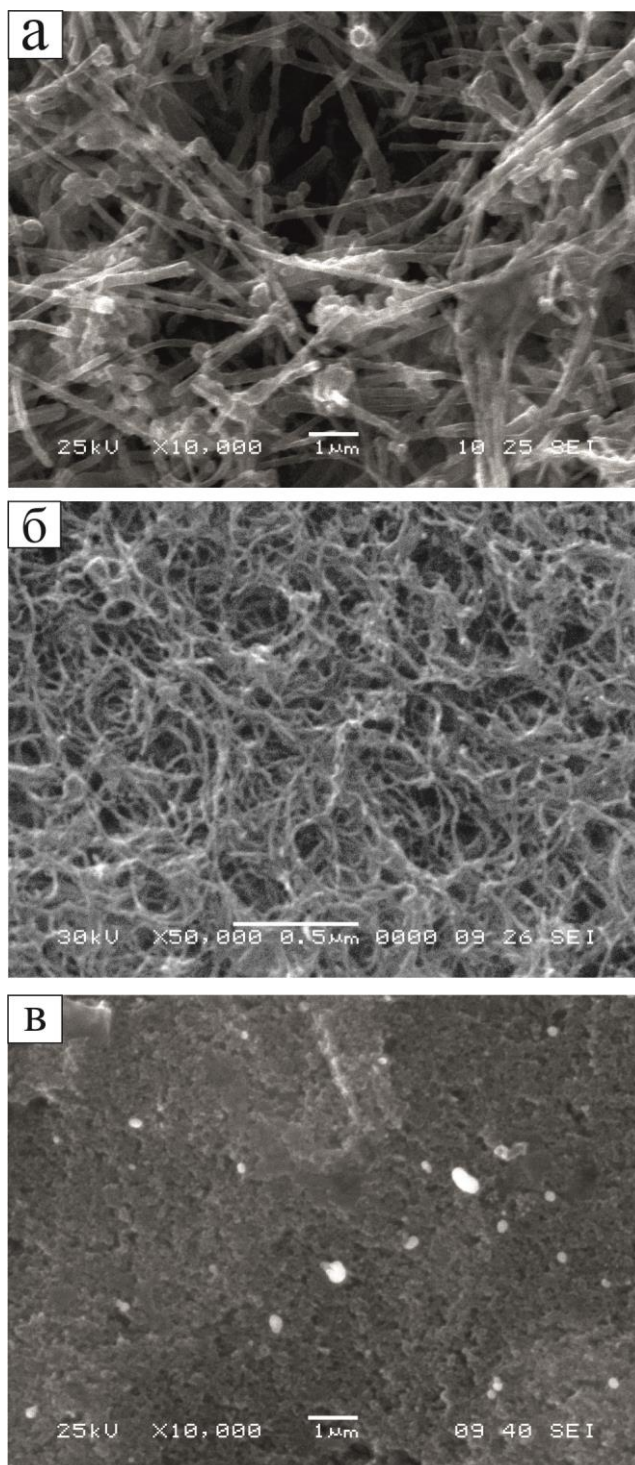


Рис. 3.12. Микрофотографии СЭМ поверхности композитов Cu/МФ-4СК/С:
а – Cu/МФ-4СК/УВ, *б* – Cu/МФ-4СК/УНТ, *в* – Cu/МФ-4СК/ТУ.

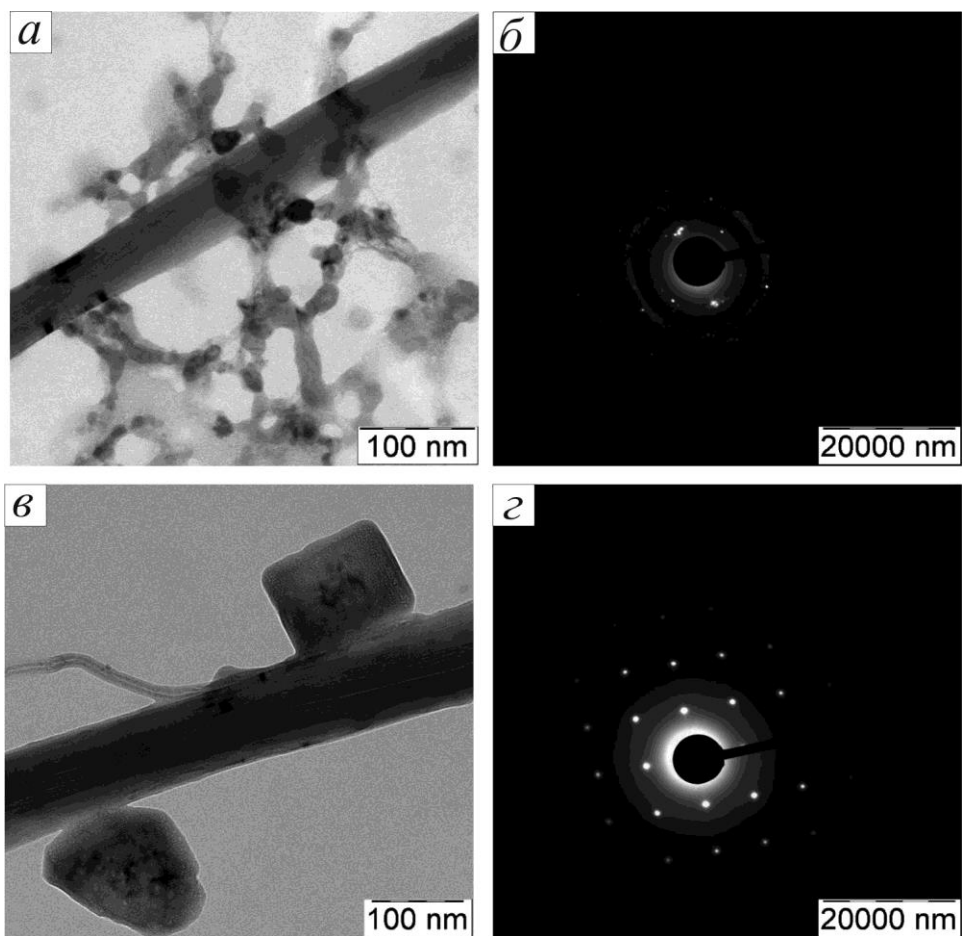


Рис. 3.13. Микрофотографии ПЭМ и электронограммы композитов МФ-4СК/УВ (*a*, *б*) и Cu/МФ-4СК/УВ (*в*, *г*).

По данным РФА размер частиц меди составляет 23-29 нм, и какой-либо его зависимости от содержания меди в композите не выявлено (табл. 3.5).

Таблица 3.5.

Содержание меди m_{Cu} и размер частиц меди d_{Cu}^{PFA} в композите Cu/МФ-4СК/УВ

Содержание меди ω , масс. %	Содержание меди m_{Cu} , МКГ/СМ ²	Размер частиц меди d_{Cu}^{PFA} , НМ
0.3	30	27±5
0.3	32	25±5
0.6	90	29±5
1.2	263	23±5

3.4. Определение электрохимически активной площади поверхности дисперсной меди в композитах Cu/УВ, Cu/МК-40, Cu/МФ-4СК/УВ

В табл. 3.6 – 3.8 представлены значения площади поверхности, рассчитанные с использованием размера частиц, определенного физическими методами РФА, СЭМ, и полученные электрохимическими методами для композитов Cu/УВ, Cu/МК-40 и Cu/МФ-4СК/УВ.

Расчет площади, исходя из полученных методом СЭМ и РФА размеров частиц меди, проводился с использованием уравнения:

$$S = S_l \cdot N, \quad (3.16)$$

где S_l – площадь поверхности одной частицы меди (см²), N – количество частиц меди в полимерной матрице,

$$N = \frac{\varepsilon_{Cu} \cdot V_M \cdot V_{Cu}}{V_l}, \quad (3.17)$$

где ε_{Cu} – содержание меди в полимерной матрице (ммоль/см³), V_M – объем полимерной матрицы (см³), $V_{Cu} = 7.09$ см³/моль – мольный объем меди, V_l – объем одной частицы меди (см³). В расчетах площади поверхности использовался средний диаметрально-поверхностный диаметр d [110]:

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i} = \frac{d_{cp..n}^2}{d_{cp..a}}, \quad (3.18)$$

где d_i – диаметр i -ой частицы меди, n_i – доля частиц диаметром d_i , $d_{cp., n}$ – средний поверхностный диаметр, $d_{cp., a}$ – средний арифметический диаметр.

Таблица 3.6.

Площадь поверхности меди в композитах Cu/МК-40, найденная по методам СЭМ, РФА, адсорбции кислорода и UPD (Pb)

Восстано- витель	$S_{СЭМ}$, м ² /г	$S_{РФА}$, м ² /г	S_{Cu_2O} , м ² /г	S_{UPD} , м ² /г	$f = \frac{S_{UPD}}{S_{geom}}$
Na ₂ S ₂ O ₄	2.2±0.2	24.6±1.2	4.9± 0.5	1.0±0.1	111±12
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	1.4±0.2	23.9±1.3	4.3±0.4	0.3±0.1	61±4
NaBH ₄	–	27.2±2.7	1.1±0.1	0.9±0.1	121±10

Различие более, чем в 10 раз, в значениях площадей поверхности меди, определенных методом СЭМ и РФА, в композитах Cu/МК-40 связано с определяемым размером частиц меди данными методами. Разрешающая способность электронного микроскопа позволяет наблюдать частицы довольно большого размера (≥ 100 нм). В то время как РФА позволяет определять диаметр кристаллитов порядка 3–50 нм. Кристаллиты объединяются и формируют большие агломераты. Таким образом, частицы меди в композите Cu/МК-40 размером 250–670 нм, обнаруживаемые сканирующим электронным микроскопом, могут состоять из 3 и более кристаллитов размером 20–30 нм, определенных РФА по уширению дифракционных линий.

Главным ограничением метода РФА является отклонение рассчитанной площади от истинной. Метод РФА дает информацию о размерах кристаллитов, из которых состоят поликристаллические образцы. Таким образом, отклонение рассчитанной площади от истинной площади тем больше, чем меньше размер кристаллитов [111]. Площадь поверхности по данным сканирующей микроскопии $S_{СЭМ}$ может быть определена с удовлетворительной точностью, когда известен размер большого числа частиц, форма которых близка к сферической и распределение частиц по размерам довольно узкое, что часто не выполняется, поскольку частицы

имеют неправильную форму и являются полидисперсными. Вышеперечисленные два метода определения площади поверхности используются в приближении того, что частицы меди равномерно распределены по композиту и являются сферами [111].

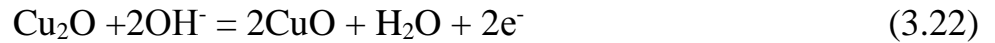
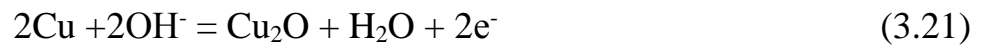
При изучении электродных процессов следует учитывать тот факт, что не все частицы катализатора могут быть доступны для протекания на них электрохимической реакции. Поэтому при исследовании электрокаталитической активности композитных электродных материалов необходимо знать эффективную площадь поверхности, которая принимает участие в реакции. Для этого используется измерение истинной площади металлов электрохимическими методами. Площадь можно определить электрохимическим измерением количества электричества, пошедшего на образование монослоя атомов водорода в соответствии с реакциями [112]:



где H_s – атомы водорода, адсорбированные на поверхности электрода, H_{aq}^+ – ионы водорода в растворе.

Метод применим в основном для благородных металлов, поскольку в условиях, когда реакция (3.20) протекает справа налево, возможна коррозия [112]. К тому же завершение монослоя наблюдается только на Pt электродах. В таком случае измерение площади поверхности меди в композитах Cu/МК-40 может быть выполнено по электрохимической адсорбции кислорода. Метод применим для определения площади поверхности металлов, на которых образуется монослой оксида. Согласно работе [95] при анодной поляризации меди в потенциодинамическом режиме в 0.05М растворе КОН на поверхности металла происходит образование монослоя оксида меди (I).

На циклических вольтамперных кривых, приведенных для компактной меди, можно выделить два характерных анодных пика A_1 и A_2 (рис. 3.14). Согласно диаграмме Пурбе в исследуемом растворе при рН 12 возможны следующие процессы:



Пик A_1 соответствует электроокислению меди до Cu_2O по реакции (3.21). Пик A_2 соответствует образованию CuO по реакции (3.22), также может формироваться гидратированная пленка $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образуется сложная структура, представленная внутренним слоем из Cu_2O и внешним слоем из $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$. Наличие пиков на катодных участках свидетельствует о восстановлении продуктов анодного процесса. На катодном участке появляются 2 пика – K_1 и K_2 . Пик K_2 связан с восстановлением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ до Cu_2O , а пик K_1 – объединенный пик, связанный с восстановлением Cu_2O и CuO до Cu [113].

Для расчета истинной площади поверхности по потенциодинамическим кривым необходимо, чтобы количества электричества, пошедшие на окисление меди с формированием монослоя (Q_A) и последующее его восстановление (Q_K), были равны [95]. Электрохимически активную площадь поверхности ($S_{\text{Cu}_2\text{O}}$) рассчитывали по количеству электричества, затраченного на образование монослоя оксида меди Cu_2O по формуле [114]:

$$S_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{Q \cdot A}{h \cdot z \cdot F \cdot \rho}, \text{ см}^2 \quad (3.23)$$

где Q – количество заряда, прошедшего через ячейку (Кл), $h=0.43$ нм – толщина монослоя оксида меди Cu_2O , z – число электронов, участвующих в процессе ($z=2$), $F=96\,485$ Кл/моль – постоянная Фарадея, $\rho=6$ г/см³ – плотность оксида меди Cu_2O , A – атомная масса оксида меди Cu_2O (г/моль).

На рис. 3.15 изображены циклические вольтамперные кривые образования оксида меди Cu_2O на композитах $\text{Cu}/\text{МК-40}$. Образовавшийся анодный пик A_1 при потенциалах $E \approx -0.2 - 0.2$ В (н.в.э.) должен соответствовать формированию Cu_2O . Но катодный пик последующего восстановления Cu_2O не наблюдается. Такая большая величина пика A_1 может быть связана с тем, что нанодисперсная медь обладает высокой скоростью растворения, и монослой Cu_2O не успевает сформироваться.

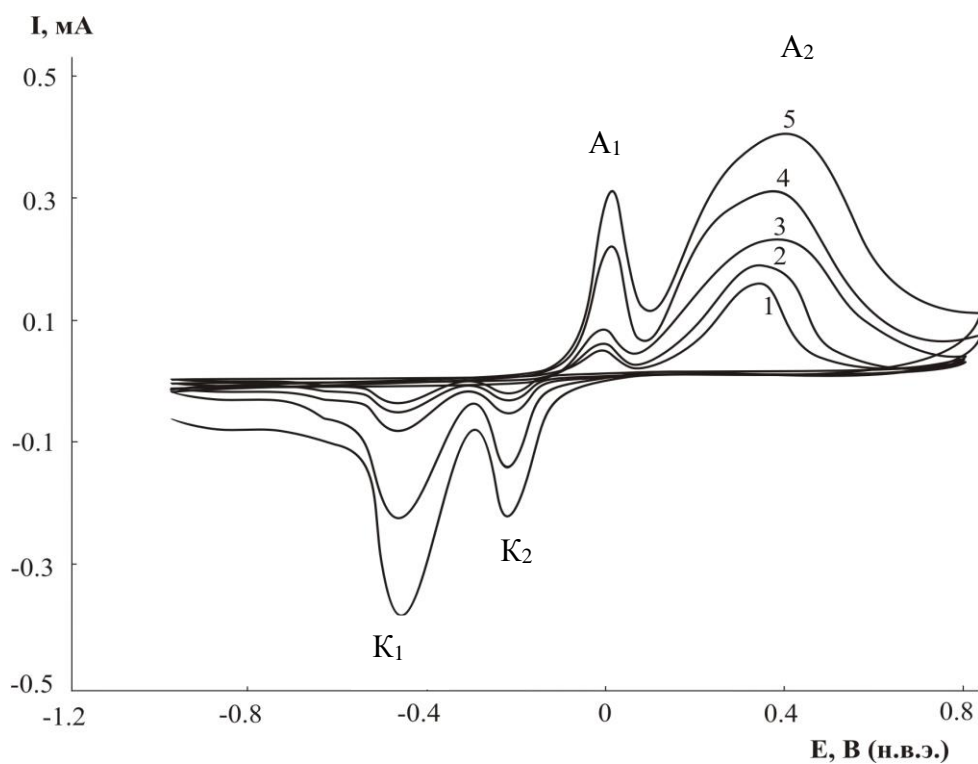


Рис. 3.14. Циклические вольтамперные кривые I - E на компактной меди в обескислороженном 0.05 М растворе КОН при различной скорости развертки потенциала v , В/с: 1 - 0.001; 2 - 0.002; 3 - 0.005; 4 - 0.01; 5 - 0.02.

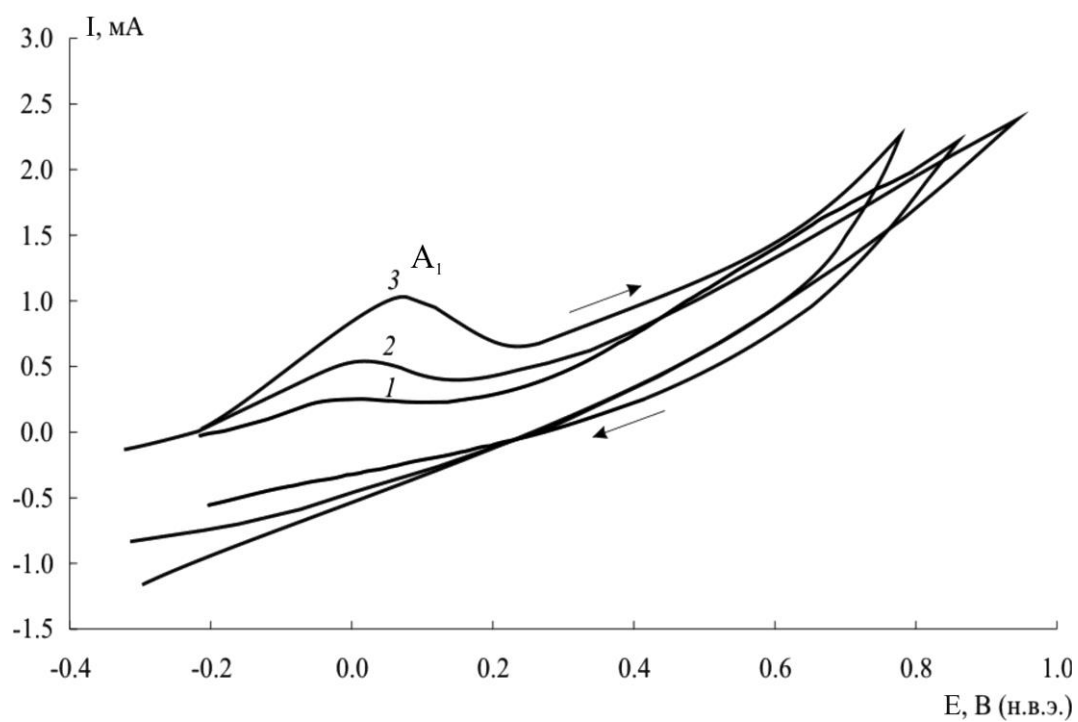


Рис. 3.15. Вольтамперные кривые I - E на композитах Cu/MC-40 , полученных разными восстановителями, в 0.05 M KOH со скоростью развертки потенциала $\nu = 0.002 \text{ В/с}$. Восстановители: 1 – боргидрид натрия, 2 – дитионит натрия, 3 – гидразингидрат.

Поскольку условие равенства Q_A и Q_K не выполняется, полученные значения величин истинной площади поверхности меди S_{Cu_2O} (табл. 3.6) являются некорректными. Данный метод определения площади поверхности может быть применим только для компактной меди.

Наблюдается расхождение значений площади поверхности, определенной методом РФА ($S_{РФА}$) и электрохимическим методом (S_{Cu_2O}) для композита Cu/МК-40. Согласно ранее выполненным исследованиям [101] при химическом осаждении меди в ионообменную мембрану МК-40 на поверхности и в объеме полимерной матрицы происходит образование частиц металла различного размера. С увеличением количества меди происходит постепенное увеличение заполнения поверхности мембраны нанодисперсными металлическими образованиями, в то время как в объеме мембраны образуются более мелкие кристаллы меди. В таком случае площадь поверхности, рассчитанная исходя из данных метода РФА, не является истинной площадью поверхности, поскольку связана с размером наночастиц меди, усредненных только по поверхности композита Cu/МК-40. Отклик электрохимического метода является интегральным, формирование монослоя оксида меди Cu_2O происходит как на наночастицах меди, расположенных на поверхности мембраны, так и в объеме полимера на крупных кристаллитах меди. Ни один из вышеперечисленных методов определения истинной площади поверхности не смог дать в силу своих ограничений достоверных результатов.

Более надежным методом определения площади поверхности меди является осаждение свинца в области «недонапряжения» (области UPD) [115]. Суть метода состоит в образовании монослоя свинца при потенциале UPD, т.е. при потенциале положительнее равновесного потенциала. На рис. 3.16 изображена циклическая вольтамперная кривая, характеризующаяся наличием двух пиков: катодного К, соответствующего образованию свинца и анодного А, относящегося к его растворению. Здесь, как и в предыдущем методе, должно выполняться условие равенства количеств электричеств

анодного (Q_A) и катодного (Q_K) пиков. Площадь поверхности меди определяли по формуле [116]:

$$S_{UPD} = \frac{Q_M}{Q_M^S}, \quad (3.24)$$

где Q_M^S - количество электричества, необходимого для формирования монослоя на 1см^2 поликристаллической меди: $\approx 0.30\text{ мКл/см}^2$ [116].

Определение площади поверхности меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ по UPD свинца выполняли с учетом адсорбции свинца на углеродных волокнах. В табл. 3.7 приведены рассчитанные площади поверхности меди в композите Cu/МФ-4СК/УВ и Cu/УВ.

Таблица 3.7.
Площадь поверхности меди в композитах Cu/МФ-4СК/УВ и Cu/УВ

Композит	Содержание меди m_{Cu} , мг/см ²	Площадь поверхности меди				Фактор шероховатости $f = \frac{S_{UPD}}{S_{geom}}$
		S_{PFA} , см ²	S_{PFA} , м ² /г	S_{UPD} , см ²	S_{UPD} , м ² /г	
Cu/УВ	30	1.16±0.24	13.9±2.9	2.76±0.25	33.2±3.0	9.9±0.3
	103	3.30±0.27	11.5±2.0	3.65±0.32	12.7±1.1	13.1±0.3
	212	6.80±0.31	11.5±2.0	6.51±0.65	11.0±1.1	23.3±0.3
	223	7.41±0.25	11.9±2.1	8.70±0.94	13.9±1.5	31.0±0.3
Cu/МФ-4СК/УВ	30	1.14±0.20	13.8±1.1	0.19±0.01	2.3±0.1	0.7±0.01
	32	1.26±0.25	14.0±1.7	0.28±0.02	3.1±0.2	1.0±0.02
	90	3.65±0.35	14.5±1.2	0.78±0.03	3.1±0.1	2.8±0.03
	263	10.63±0.15	14.4±3.1	2.50±0.15	3.4±0.2	8.9±0.15

Развитая электрохимически активная площадь поверхности меди в композитах образуется за счет пористой ионообменной мембраны и углеродного компонента, для которых характерна высокая удельная площадь поверхности. В случае с композитом Cu/МФ-4СК/УВ возникает неравнодоступность поверхности меди для осаждения свинца, поскольку осажденный металл может находиться глубоко в порах мембраны. Поэтому значения площадей, рассчитанные для композитов Cu/МФ-4СК/УВ, намного

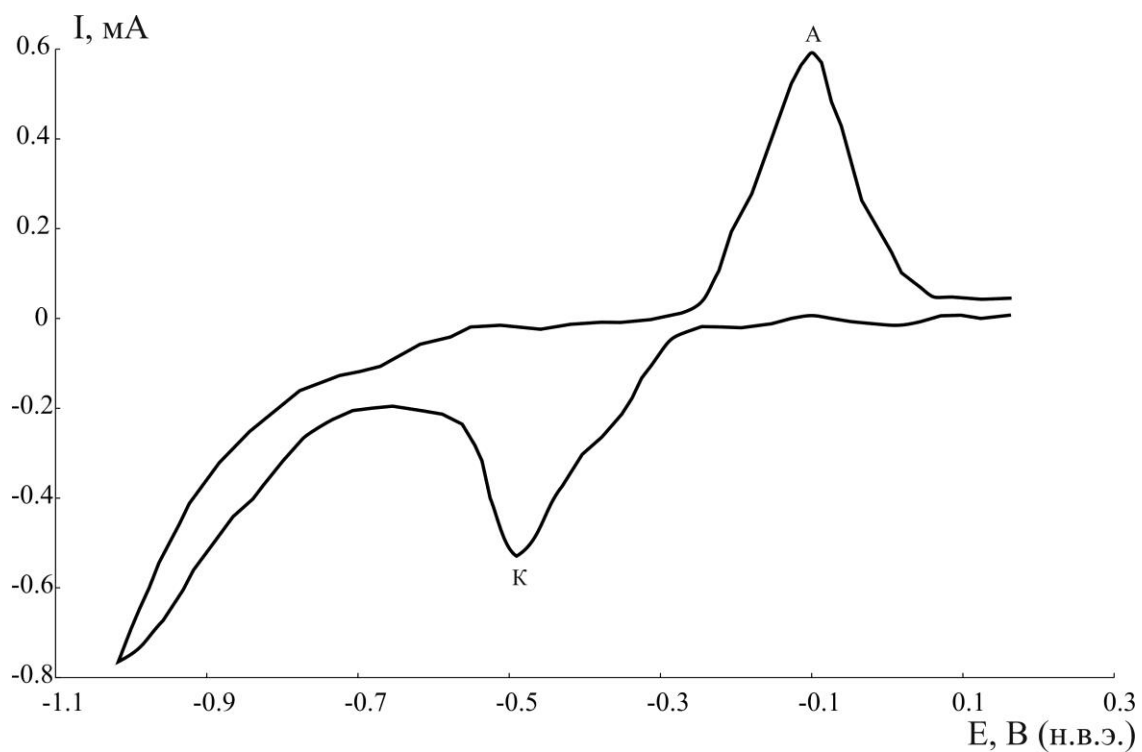


Рис. 3.16. Циклическая вольтамперная кривая I - E на композите Cu/MФ-4СК/УВ в деаэрированном Ag растворе $0.002 \text{ M Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 0.5 \text{ M NaClO}_4$. Скорость развертки потенциала $\nu = 0.01 \text{ В/с}$.

меньше, чем для Cu/УВ-электродов, на которых нет ограничений для проникновения ионов свинца. Можно полагать, что полученные электродные материалы Cu/УВ и Cu/МФ-4СК/УВ с малым содержанием меди и развитой электрохимически активной площадью поверхности будут проявлять наибольшую электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления нитрат-ионов по сравнению с композитом Cu/МК-40. Удельная поверхность меди в Cu/МФ-4СК/УВ в 3 раза выше, чем на Cu/МК-40 (табл. 3.7).

3.5. Выводы к главе 3

1. Контролировать размер частиц меди при их электроосаждении на графитовую подложку можно изменением концентрации раствора осаждения рН среды, потенциала осаждения и времени осаждения. Размер частиц меди составляет 450-700 нм.

2. Осаждение меди в мембрану МК-40 (~ 40 масс.%) способствует появлению у нее электронной проводимости, которая обусловлена объединением частиц меди в бесконечный кластер и, как правило, возникновением порога перколяции. Размер частиц меди, определенный методом РФА, составил 22-32 нм, что на порядок меньше значений СЭМ. Частицы меди могут образовывать агломераты из кристаллитов, которые обнаруживаются СЭМ.

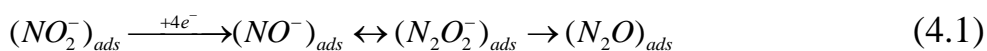
3. На основе ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродных волокон, обладающих высокоразвитой поверхностью и стабильной электронной проводимостью, создан композит с малым содержанием меди (до 1.2 масс.%), что препятствует ее агрегации и образованию агломератов.

Глава 4. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПАКТНОЙ И ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ

В главе рассмотрены основные закономерности протекания реакции электровосстановления нитрат-ионов на компактной меди. Для установления роли дисперсного состояния металла в механизм реакции электровосстановления нитрат-ионов выполнены исследования электродов с электрохимически осажденными частицами меди на углеродную подложку Cu/C. Определена массовая и специфическая активность электрокатализаторов по отношению к исследуемой реакции. Найдены кинетические параметры реакции электровосстановления нитрат-ионов.

4.1. Электровосстановление нитрат-ионов на компактной меди

Реакция электровосстановления нитрат-ионов является многостадийной, и механизм её протекания зависит от природы электрода, анионов фонового электролита, pH раствора и потенциала. Среди таких металлов, как Ni, Pt, Pd, Rh, Cu проявляет наибольшую электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления нитрат-ионов [117]. Каталитический эффект меди проявляется в адсорбции промежуточных частиц NO^- , которые образуются в результате восстановления нитрит-ионов:



Адсорбции активных интермедиатов NO^- и $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ способствует близость длин связи Cu-Cu и N-N (т.е. стерический фактор), благодаря чему частицы $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ могут адсорбироваться на поверхности металла:

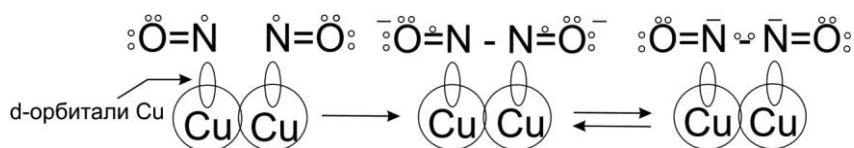


Рис. 4.1. Схема адсорбции интермедиатов реакции электровосстановления нитрат-ионов на меди [65].

В качестве фонового электролита для изучения реакции на меди используют щелочные среды (рН 12 – 13, 0.1 М раствор NaOH или 1 М раствор NaOH), поскольку продуктами реакции в них могут являться оксиды азота, в то время как в растворах с более низкими значениями рН, как правило, образуется аммиак. Также установлено [56, 70], что медь в кислых средах растворяется во время восстановления нитрат-ионов, даже в области отрицательных потенциалов, при которых медь стабильна. Электровосстановлению нитрат-ионов может мешать и конкурентная адсорбция анионов фонового электролита, таких как SO_4^{2-} или ClO_4^- [70].

Электровосстановление нитрат-ионов на меди в щелочной среде может быть представлено следующей схемой [65]:

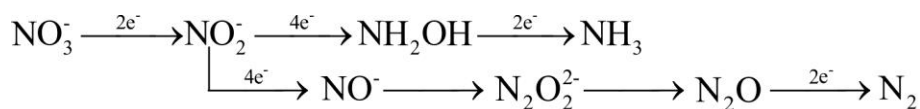


Схема носит общий характер, поскольку электровосстановление нитрат-ионов может протекать как до конечных продуктов, так и до промежуточных.

Вольтамперная кривая электровосстановления нитрат-ионов на компактном медном электроде в щелочной среде (рН 12), представленная на рис. 4.2, характеризуется областью потенциалов K_1 ($E \approx -0.7 - -0.9$ В), в которой происходит восстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов по реакции [65]



и наличием ярко выраженного катодного пика K_2 ($E = -1.1$ В).

Для выявления скоростьопределяющей стадии электровосстановления нитрат-ионов построен график в координатах $E - \lg i$ в области потенциалов - 0.6 – - 0.8 В (рис. 4.3). Участок имеет линейный вид, наклон равен 0.143 ± 0.013 В, что свидетельствует о том, что реакция (4.2) является скоростьопределяющей реакцией всего процесса электровосстановления нитрат-ионов [56, 118]. Завышенное значение тафельского наклона может быть связано с тем, что он определен в неравновесных условиях (при скорости развертки потенциала $\nu = 0.005$ В/с), а также реакция может быть

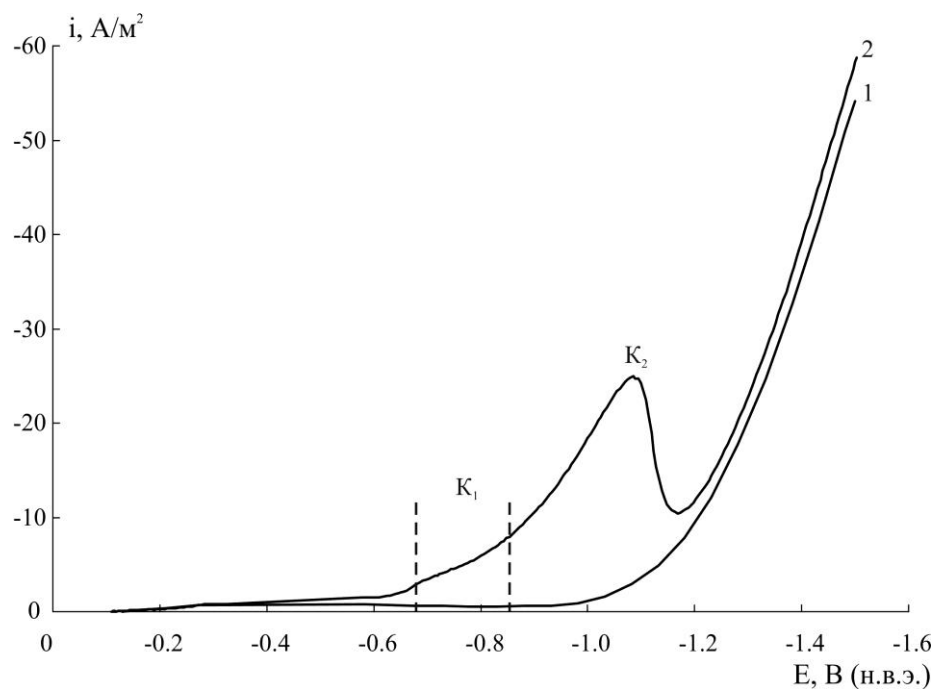


Рис. 4.2. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов на компактной меди в 0.1 М растворе NaOH (1) и в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ (2) со скоростью развертки потенциала $\nu = 0.02$ В/с.

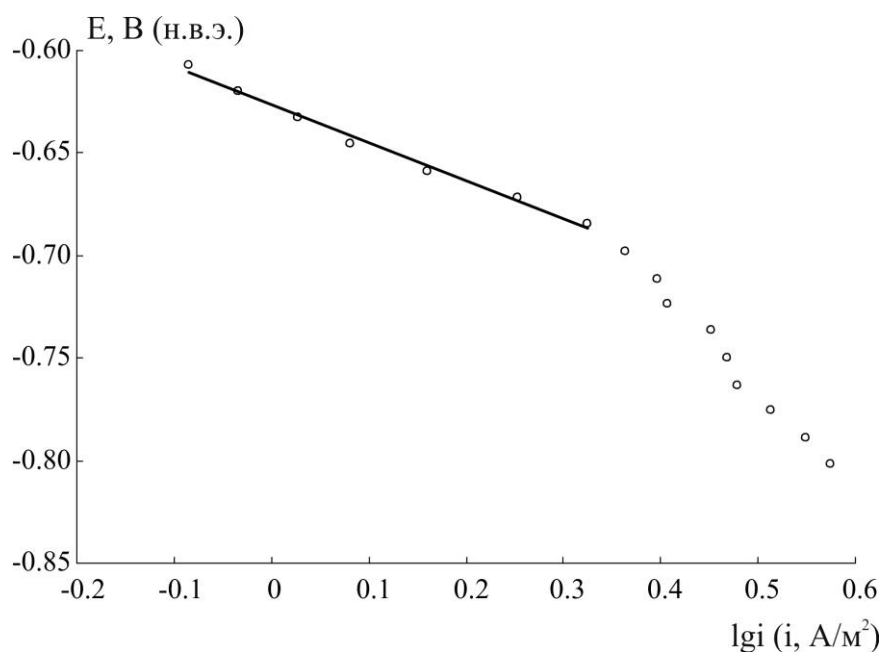


Рис. 4.3. Зависимость E - lgi электровосстановления нитрат-ионов на компактной меди в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃.

осложнена адсорбцией промежуточных соединений азота на поверхности электрода [119]. Значение наклона поляризационной кривой указывает на то, что лимитирующая стадия – перенос электрона к нитрат-ионам в реакции (4.2) с образованием адсорбированных нитрит-ионов [56, 118].

Реакция, протекающая при потенциале $E = -1.1$ В (пик K_2), связана с дальнейшим восстановлением нитрит-ионов. Зависимость потенциала пика K_2 от скорости развертки потенциала (потенциал пика K_2 смещается к более отрицательным значениям по мере увеличения скорости развертки потенциала) показывает, что процесс электровосстановления нитрат-ионов является необратимым [120] (рис. 4.4). X_v -критерий (скоростной критерий, или критерий Семерано), представляющий отношение логарифма тока пика K_2 к логарифму скорости развертки потенциала (рис. 4.5) [121]:

$$X_v = \frac{\lg i_n}{\lg v} \quad (4.8)$$

для процесса электровосстановления нитрат-ионов на компактном медном электроде составляет 0.53 ± 0.03 . X_v -критерий может принимать значения от 0 до 1 [121]. X_v -критерий равен 0.5 для процессов, лимитирующихся скоростью диффузии и скоростью переноса заряда, а также контролирующихся кинетикой химической реакции. Поскольку зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода является линейной, реакция протекает с внешнедиффузионными ограничениями, которые вносят основной вклад в процесс (рис. 4.6).

Количество электронов, участвующих в реакции, соответствующей пику K_2 , может быть вычислено по уравнению [65]:

$$I_n = -2.99 \cdot 10^5 n(\alpha z_\alpha)^{1/2} S D^{1/2} v^{1/2} C, \quad (4.4)$$

где I_n – ток пика K_2 , S – площадь электрода, C – объемная концентрация нитратов, D – коэффициент диффузии нитрат-ионов ($2 \cdot 10^{-5}$ см²/с [65]), v – скорость развертки потенциала, α – коэффициент переноса заряда, z_α – количество электронов, участвующих в скорости определяющей стадии, n – количество электронов в рассматриваемой реакции.

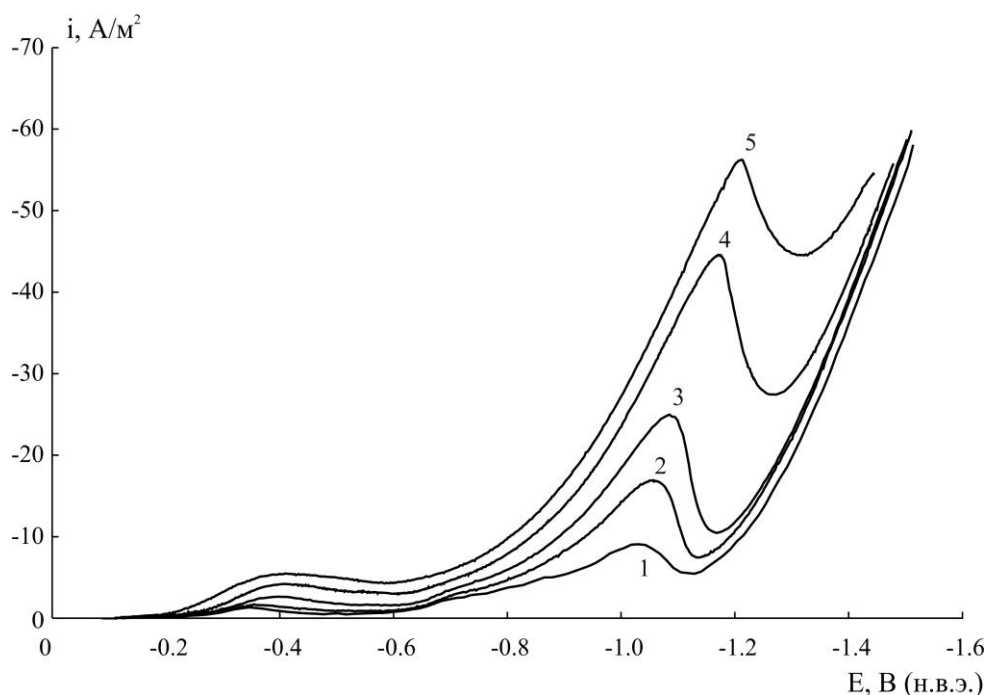


Рис. 4.4. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов на компактной меди в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разной скоростью развертки потенциала v , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

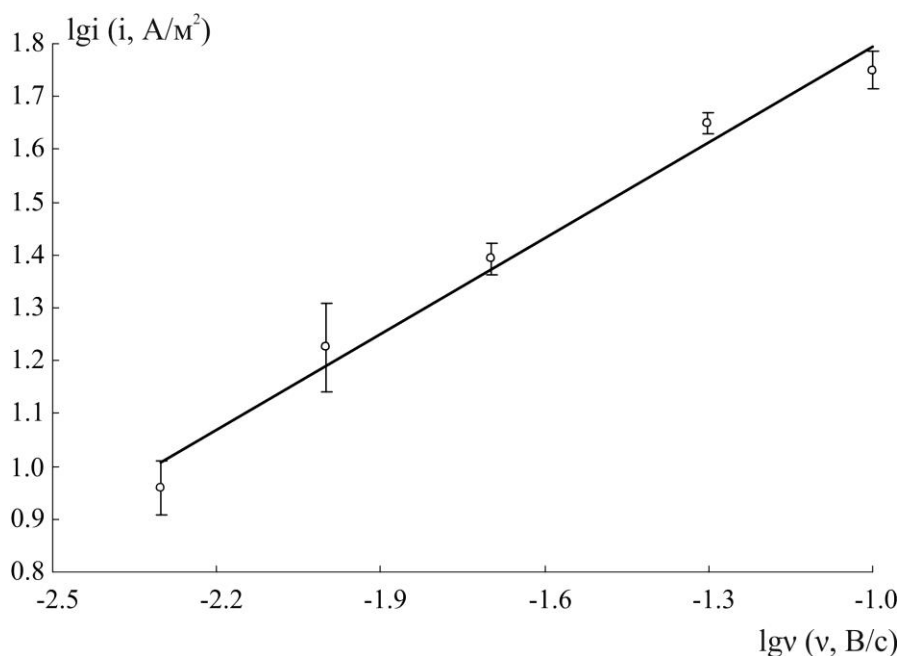


Рис. 4.5. Зависимость логарифма тока пика K_2 вольтамперной кривой электровосстановления нитрат-ионов от логарифма скорости развертки потенциала для электровосстановления нитрат-ионов в 0.1 М растворе NaOH на компактной меди.

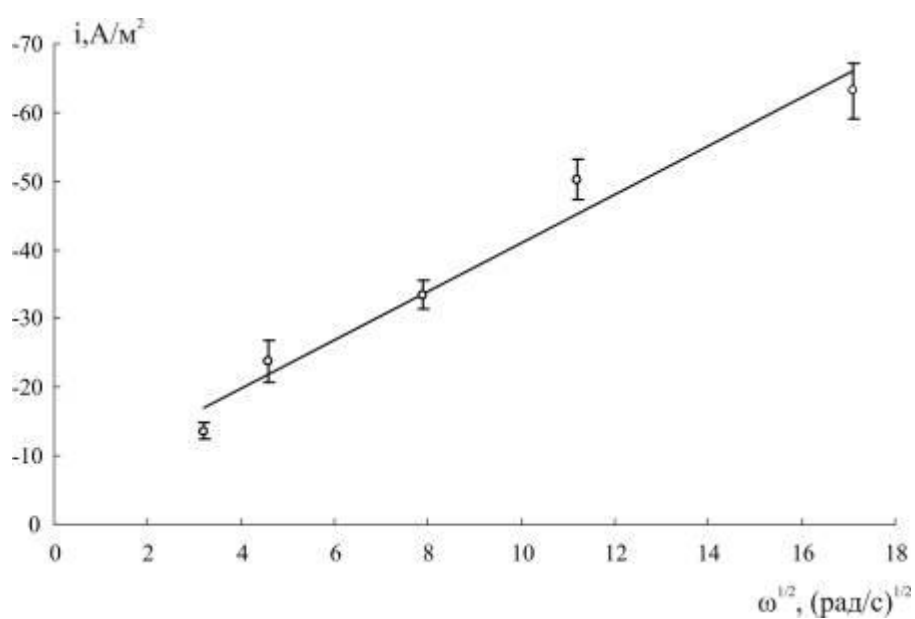
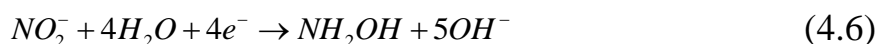


Рис. 4.6. Зависимость плотности тока пика K_2 вольтамперной кривой электровосстановления нитрат-ионов от корня квадратного из скорости вращения электрода для электровосстановления нитрат-ионов в 0.1 М растворе NaOH на компактной меди.

Коэффициент αz_α , найденный по наклону зависимости потенциала пика от скорости развертки потенциала [120]

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lg v} = \frac{0.0296}{\alpha z_\alpha}, \quad (4.5)$$

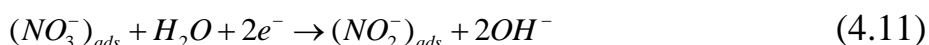
составляет величину, равную 0.202 ± 0.016 , что хорошо согласуется со значением 0.258, определенным в работе [68]. По наклону линейного участка определено, что в стадии, соответствующей пику K_2 , участвует 3.8 ± 0.1 электрона (рис. 4.7). Следовательно, электровосстановление нитрит-ионов на компактной меди протекает с образованием гидроксиламина или оксида азота (I):



Длительный электролиз при потенциале пика K_2 ($E = -1.1$ В) позволил накопить продукты реакции и идентифицировать их посредством ИК-спектроскопии. Область $1349\text{--}1383$ см^{-1} ($7.23\text{--}7.41$ мкм) соответствует области колебаний связи N–O [122] (рис. 4.8). Колебаний, соответствующих связи N–H, обнаружено не было. Поэтому реакция (4.7) является наиболее вероятной.

Порядок реакции электровосстановления нитрат-ионов n , найденный по наклону зависимости $\lg i_n / \lg c$, равен 0.94 ± 0.05 (рис. 4.9). Ранее порядки реакции, близкие к 1, были определены на медных и медно-никелевых электродах в щелочной среде [123].

Таким образом, с учетом количества электронов, рассчитанных для пика K_2 , данных ИК-спектроскопии и определенных кинетических параметров можно сделать вывод, что в результате электровосстановления нитрат-ионов образуются адсорбированные на поверхности электрода оксидные соединения азота. Процесс электровосстановления нитрат-ионов может выглядеть следующим образом [65]:



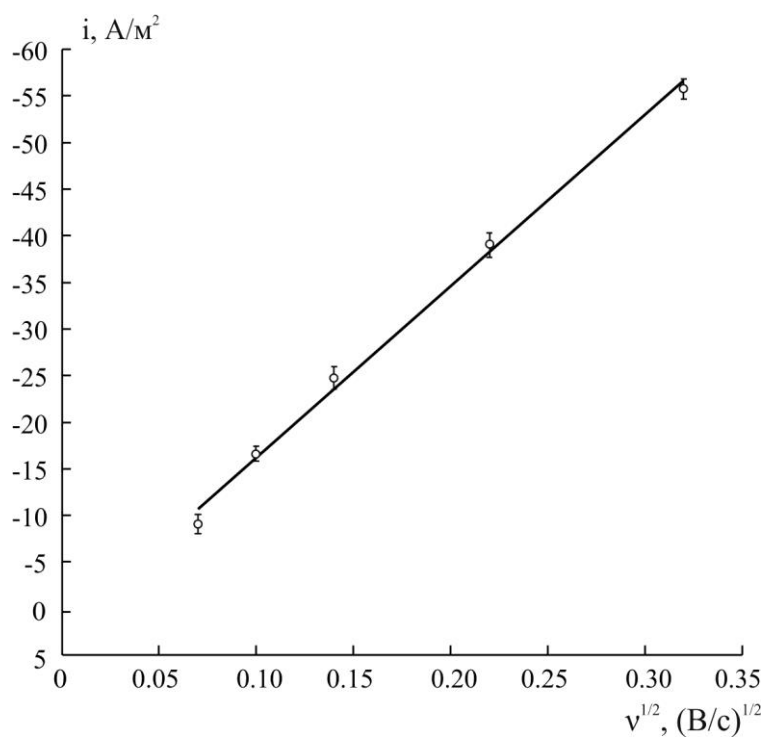


Рис. 4.7. Зависимость тока пика K_2 вольтамперной кривой электровосстановления нитрат-ионов от корня квадратного из скорости развертки потенциала v для компактной меди в 0.1 М NaOH + 0.01 NaNO₃.

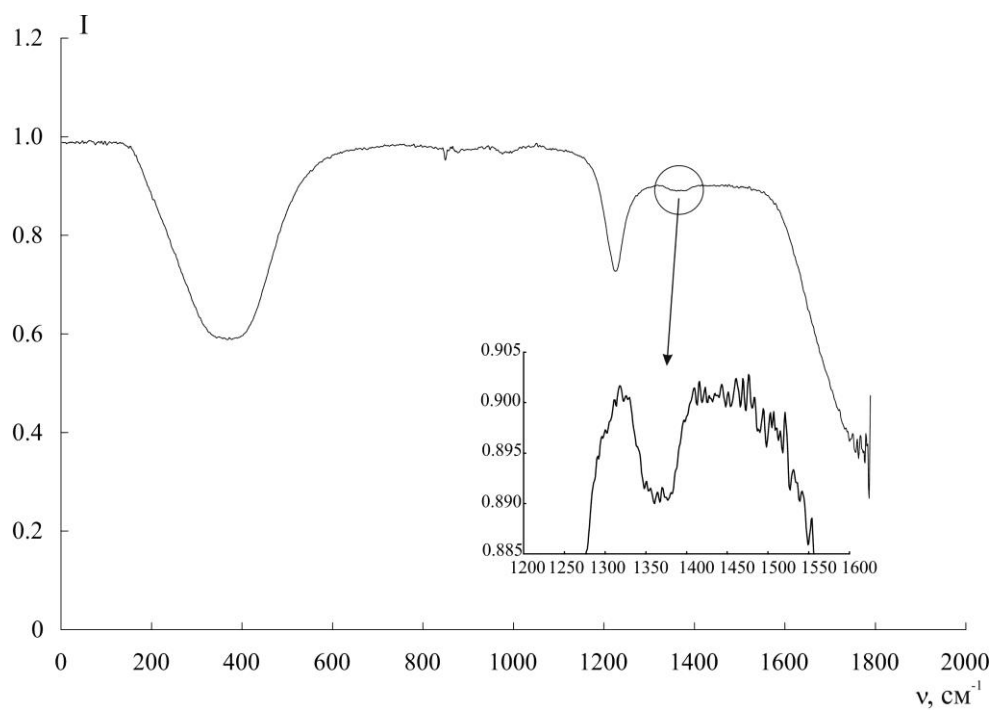


Рис. 4.8. Инфракрасные спектры продуктов электровосстановления нитрат-ионов на компактной меди.

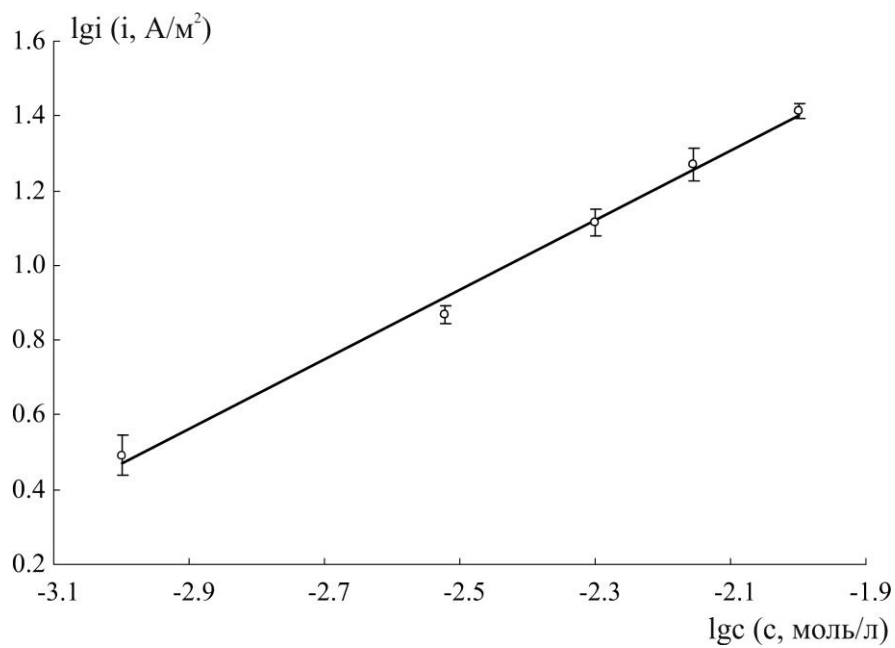
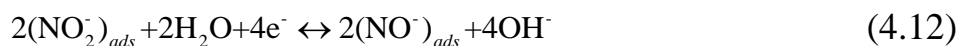
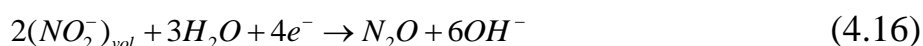


Рис. 4.9. Зависимость логарифма тока пика K_2 электровосстановления нитрат-ионов от логарифма концентрации нитрат-ионов в 0.1 М растворе NaOH на компактной меди.

Преобразование нитрит-ионов возможно двум путям. Первый – реакция на поверхности электрода, в которой участвуют $(NO_2^-)_{ads}$:



Второй – происходит десорбция $(NO_2^-)_{ads}$, и реакция протекает в объеме:



Таким образом, результаты, полученные в работе, подтверждают известные закономерности по электровосстановлению нитрат-ионов на компактной меди в щелочной среде. Найденное количество электронов и данные ИК-спектроскопии для установления продуктов реакции позволяют придерживаться схемы электровосстановления нитрат-ионов, изложенной в работе [65].

4.2. Электровосстановление нитрат-ионов на дисперсной меди, осажденной на графитовый электрод

Скорость реакции с увеличением содержания и дисперсности металла может увеличиваться, уменьшаться или иметь экстремальный характер. Для изучения вклада дисперсного состояния меди реакция электровосстановления нитрат-ионов была исследована на Cu/C-электродах, полученных электроосаждением меди в разных количествах на графитовую (стеклоуглеродную) подложку. Были выбраны электроды, на которые медь осаждалась при следующих условиях: 0.01 М раствор $CuSO_4$, pH 1, потенциал осаждения $E = -0.2$ В, время осаждения 10 – 120 с.

На рис. 4.10 представлены линейные вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на Cu/C-электродах с разным содержанием меди. Как и на компактной меди, можно выделить область потенциалов K_1 ($E \approx -0.7 - -0.9$ В) и пик K_2 ($E = -1.1$ В). В области

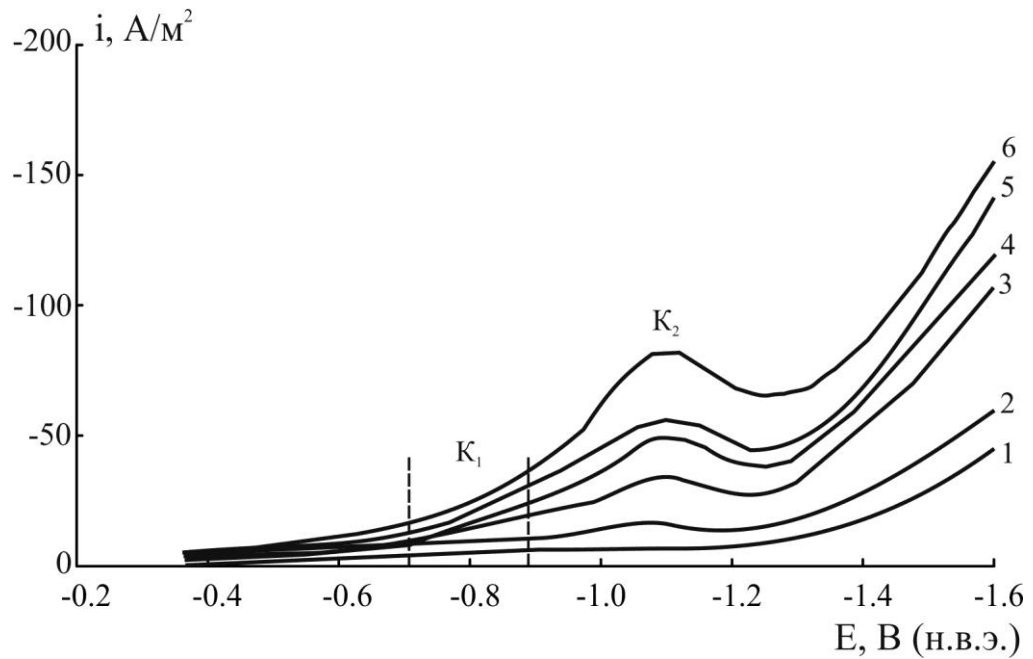


Рис. 4.10. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разверткой потенциала $\nu = 0.02$ В/с на дисперсной меди, электроосажденной на графитовую подложку в разных количествах m_{Cu} , мкг/см²: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 8, 4 – 9, 5 – 15, 6 – 23.

потенциалов K_1 протекает превращение нитрат-ионов в нитрит-ионы (реакция (4.2)). С увеличением количества меди увеличивается значение тока пика K_2 , что может быть объяснено увеличением активной поверхности частиц меди, на которых протекает реакция электровосстановления нитрат-ионов. Количество осажденной меди не влияет на потенциал пика K_2 . С увеличением скорости развертки потенциала он сдвигается в более отрицательную сторону. Нелинейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода свидетельствует о том, что реакция протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем (рис. 4.12) [124]. Коэффициент αz_α близок к найденному на компактной меди и составляет 0.195 ± 0.013 , он слабо изменяется от содержания меди и для всех катализаторов остается практически постоянным. Поскольку потенциал пика зависит от скорости развертки, и ток пика K_2 пропорционален корню квадратному из скорости развертки потенциала, реакция является необратимой (рис. 4.13) [120]. Для максимального количества осажденной меди (30 мкг/см^2) X_v -критерий равен 0.45 (табл. 4.1). Для более низкого содержания меди ($4 - 9 \text{ мкг/см}^2$) X_v -критерий равен 0.34.

Количество электронов, рассчитанных по уравнению (4.3) и участвующих в реакции при потенциале пика K_2 , для электродов с разным содержанием меди представлено в табл. 4.1. Учитывая количество электронов, рассчитанных для пика K_2 , можно предположить, что на электродах Cu/C электровосстановление нитрат-ионов протекает с участием 6 электронов по реакциям (4.10) - (4.14).

Таблица 4.1.

Количество электронов n и X_v -критерий, соответствующие потенциалу $E = -1.1 \text{ В}$, на электродах с разным содержанием электроосажденной меди

Содержание меди m_{Cu} , мкг/см^2	Количество электронов n ($E = -1.1 \text{ В}$)	X_v -критерий
8	3.6 ± 0.1	0.34 ± 0.02
9	4.3 ± 0.2	0.36 ± 0.02
30	4.4 ± 0.3	0.45 ± 0.01

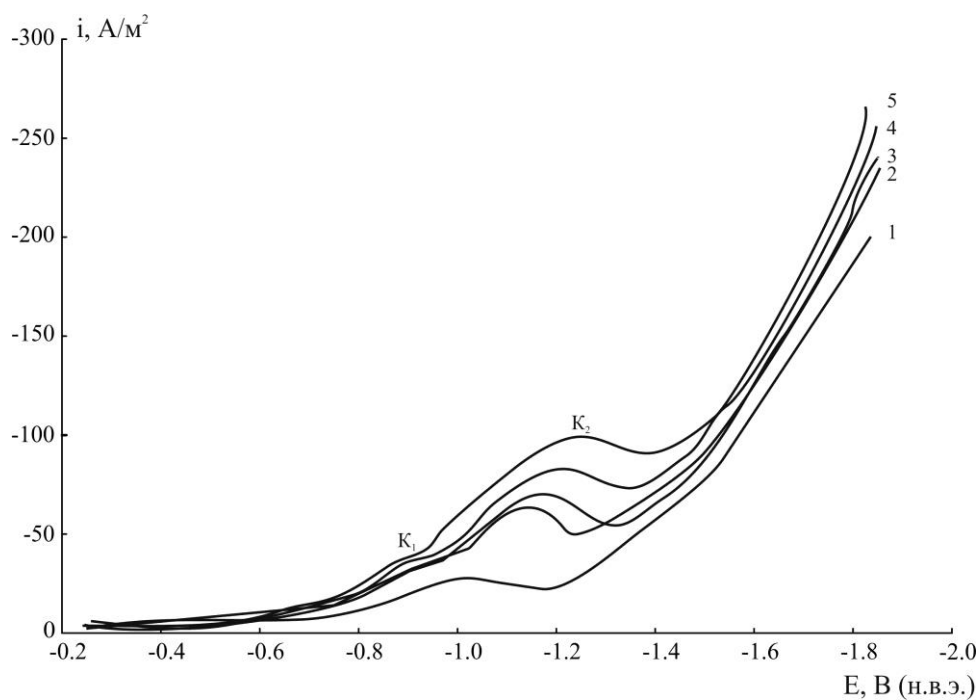


Рис. 4.11. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃, на дисперсной меди, осажденной в количестве 9 мкг/см² на графитовую подложку, с разными скоростями развертки потенциала ν , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

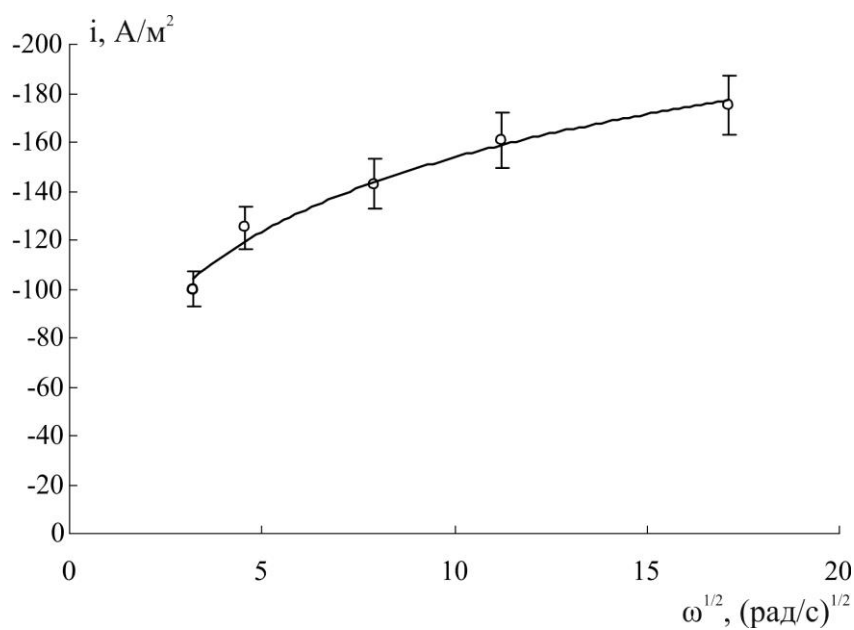


Рис. 4.12. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости вращения электрода Cu/C ($m_{\text{Cu}} = 9 \text{ мкг/см}^2$).

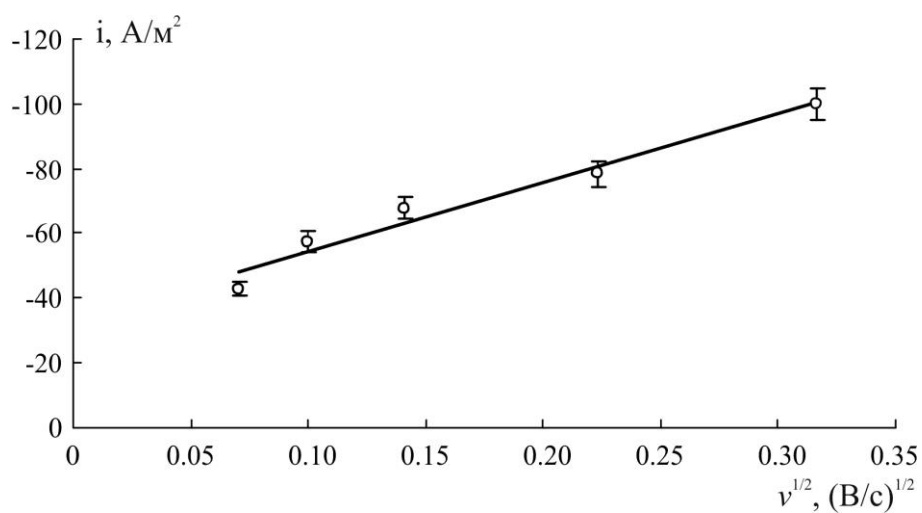


Рис. 4.13. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости развертки потенциала на электроде Cu/C ($m_{\text{Cu}} = 9 \text{ мкг/см}^2$).

Оценить эффективность катализаторов можно по удельным токам, рассчитав их для электродов с разным содержанием меди. Зависимость удельных токов, в расчете на грамм меди, осажденной на графитовую подложку, электровосстановления нитрат-ионов от количества металла проходит через максимум (рис. 4.14). Максимальное значение удельного тока электровосстановления нитрат-ионов наблюдается при содержании меди на углеродной подложке в количестве 9 мкг/см^2 . Зависимость удельных токов от содержания металла, проходящая через экстремум, может быть связана с резким скачком электронной проводимости [125]. Управление каталитическими свойствами нанесенных наночастиц металлов путем формирования покрытий с оптимальной поверхностной плотностью частиц является важным дополнительным фактором повышения эффективности катализаторов на основе наноразмерных частиц.

4.3. Электровосстановление нитрат-ионов на дисперсной меди, осажденной на углеродные волокна

Одним из способов интенсификации реакции электровосстановления нитрат-ионов является использование углеродных материалов с развитой поверхностью, на которые осаждается медь. Реакцию электровосстановления нитрат-ионов изучали на электродах дисперсная медь/углеродные волокна (Cu/УВ), которые обладают высокоразвитой площадью поверхности за счет большой удельной площади УВ.

На рис. 4.15 представлены вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на электродах с осажденной медью на углеродных волокнах Cu/УВ с характерными для них областью потенциалов K_1 ($E \approx -0.7 - -0.9 \text{ В}$) и пиком K_2 ($E = -1.1 \text{ В}$). Области потенциалов K_1 соответствует реакция (4.2). Для определения лимитирующей стадии процесса рассчитаны тафельские наклоны для электродов с разным содержанием меди (табл. 4.2).

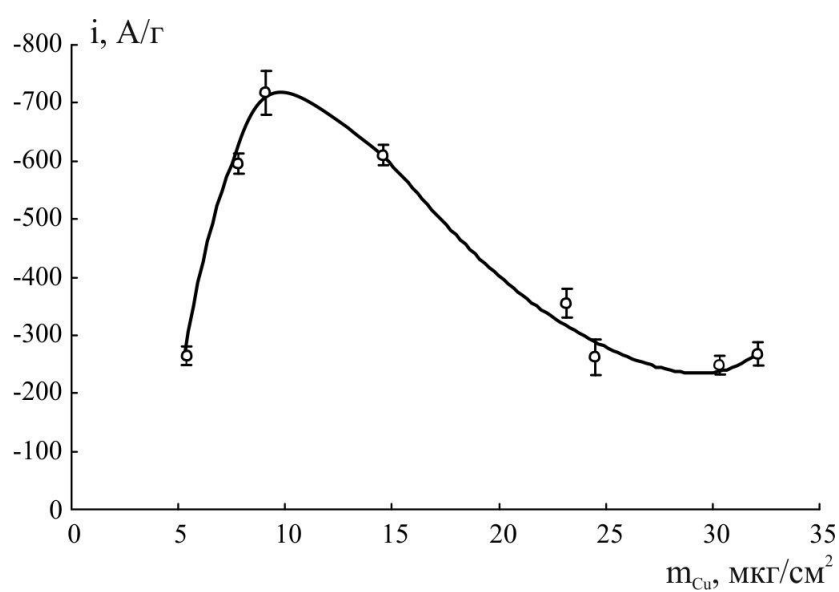


Рис. 4.14. Зависимость удельного тока (в расчете на массу меди) электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ при потенциале $E = -1.1$ В (н.в.э.) от количества меди m_{Cu} , электроосажденной на графитовую подложку.

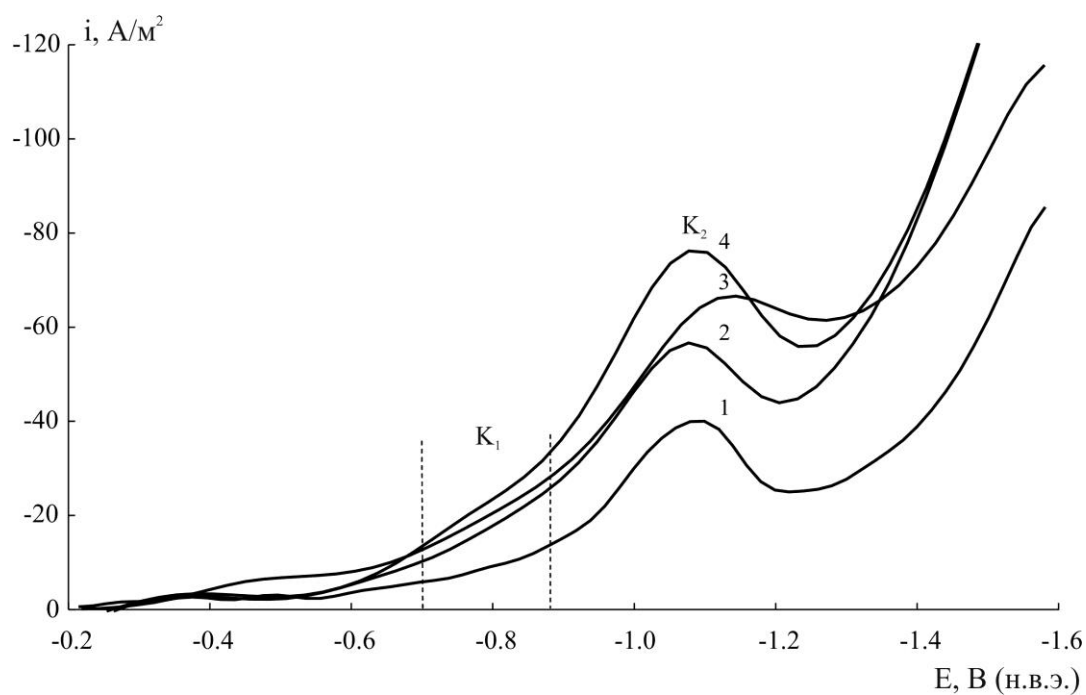


Рис. 4.15. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разверткой потенциала $\nu = 0.02$ В/с на дисперсной меди, осажденной на углеродные волокна в разных количествах m_{Cu} , мкг/см²: 1 – 21, 2 – 30, 3 – 212, 4 – 223.

Таблица 4.2.

Тафелевские наклоны b , количество электронов n и X_v -критерий на Cu/УВ - электродах с разным содержанием меди

Содержание меди m_{Cu} , мкг/см ²	Тафелевский наклон b , В ($E = -0.6$ В - -0.8 В)	Количество электронов n ($E = -1.1$ В)	X_v -критерий ($E = -1.1$ В)	Порядок реакции p ($E = -1.1$ В)
21	0.061±0.011	4.2±0.2	0.42±0.03	1.2±0.2
30	0.071±0.007	4.2±0.2	0.46±0.02	0.9±0.1
212	0.173±0.019	6.2±0.2	0.42±0.01	0.9±0.1
223	0.149±0.010	6.3±0.3	0.59±0.03	1.1±0.3

Для электродов Cu/УВ с содержанием меди 21 мкг/см² и 30 мкг/см² значения тафелевских наклонов близки к значениям, полученным на углеродных волокнах без меди. С увеличением содержания меди тафелевские наклоны возрастают и имеют значения, характерные для лимитирующей стадии переноса заряда, как и на компактной меди. В этом случае лимитирующей стадией оказывается образование $(NO_2^-)_{ads}$ по реакции (4.11).

О необратимости реакции можно судить по зависимости потенциала пика от скорости развертки (пика K_2 сдвигается к более отрицательным потенциалам с увеличением скорости развертки) (рис. 4.16) и линейной зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 4.17). Реакция проходит в диффузионно-кинетическом режиме, о чем свидетельствует нелинейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода (рис.4.18). Порядки реакции, найденные при $E = -1.1$ В, на всех Cu/УВ-электродах близки к 1.

Коэффициент αz_α составляет 0.190±0.023. Количество электронов для пика K_2 рассчитано по уравнению (4.3) и представлено в табл. 4.2. Количество электронов на электродах Cu/УВ при достижении массы меди в них 30 мкг/см² возрастает от 4 до 6. Таким образом, учитывая кинетические

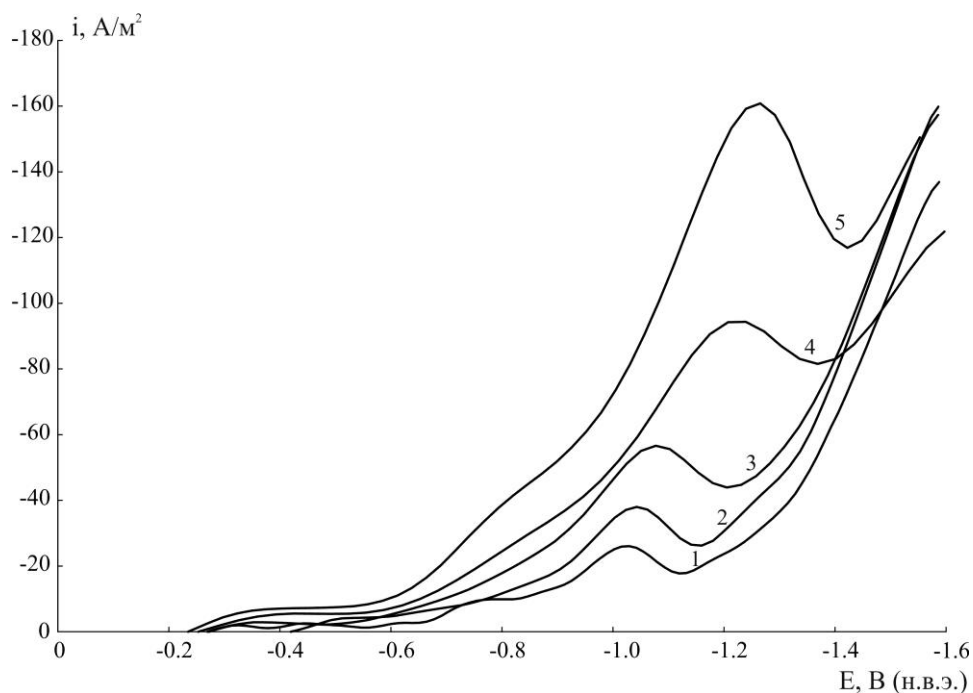


Рис. 4.16. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ на дисперсной меди, осажденной в количестве 223.3 мкг/см² на углеродные волокна, с разными скоростями развертки потенциала ν , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

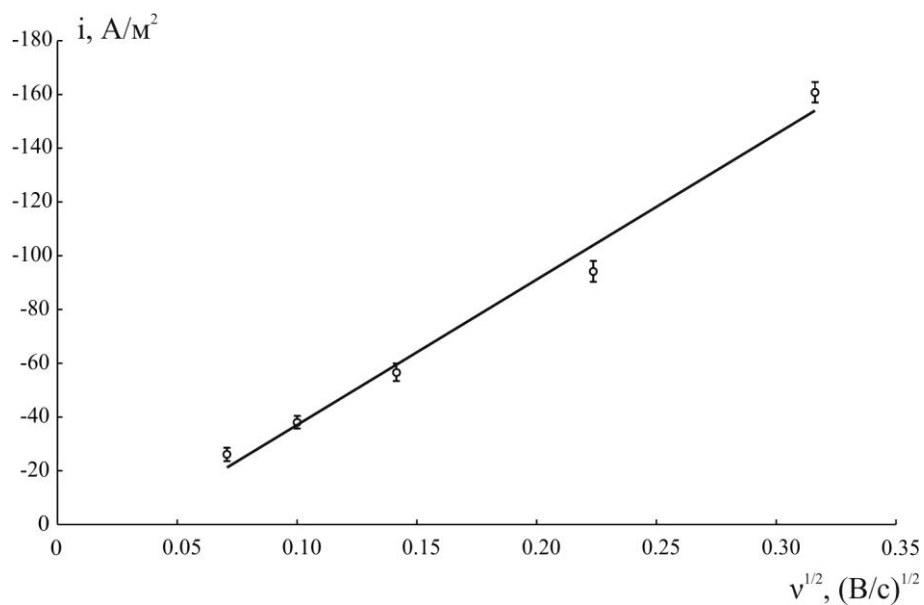


Рис. 4.17. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости развертки потенциала на электроде Cu/УВ ($m_{Cu} = 223$ мкг/см²).

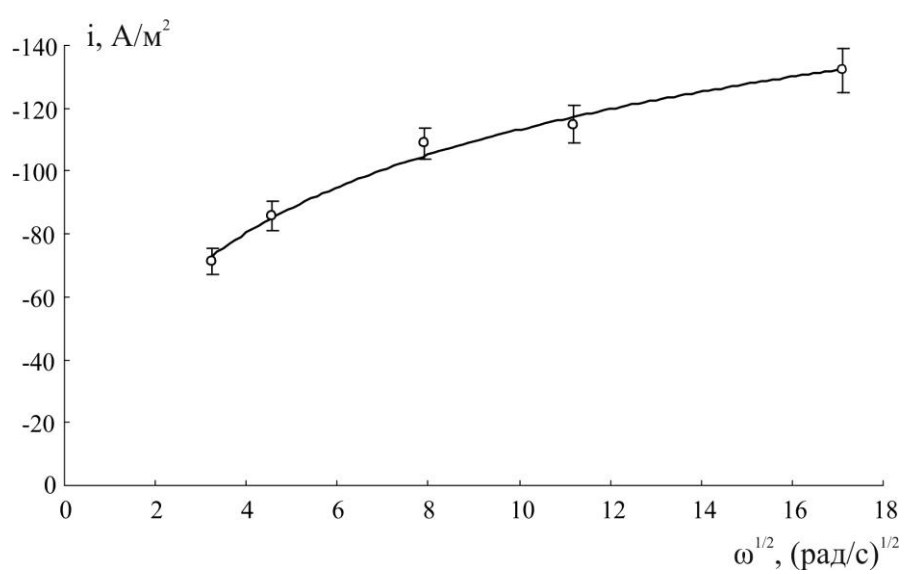


Рис. 4.18. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости вращения электрода $\text{Cu}/\text{УВ}$ ($m_{\text{Cu}} = 223 \text{ мкг}/\text{см}^2$).

параметры реакции электровосстановления нитрат-ионов на Cu/УВ-электродах и стадии, определенные на компактной меди, можно говорить, что электровосстановление нитрит-ионов на Cu/УВ-электродах может протекать до образования азота по общей реакции:



Учитывая стадии (4.12) – (4.14), реакция образования газообразного N₂ азота из оксида азота N₂O на Cu/УВ-электродах выглядит следующим образом:



Таким образом, в брутто-процессе электровосстановления нитрат-ионов участвуют 8 электронов. Протеканию реакции до более глубоких стадий, чем на электродах Cu/C, способствует избыточная поверхностная энергия наночастиц меди, которая зависит от дисперсности частиц и наличия дефектов [126].

Для выявления наиболее активного катализатора в реакции электровосстановления нитрат-ионов рассчитана массовая и специфическая активность Cu/УВ-электродов. Массовая активность электродов Cu/УВ уменьшается с увеличением содержания меди (рис. 4.19а). При таком содержании меди выше 9 мкг/см² снижение удельных токов наблюдалось и для Cu/C-электродов. Снижение удельных токов с ростом содержания меди в Cu/УВ-электродах может быть связано с уменьшением удельной поверхности меди (рис. 4.19б). Специфическая активность практически не зависит от содержания меди в Cu/УВ-электродах (рис. 4.19в). В таком случае реакция может протекать в приповерхностном слое или на поверхности электрода, на котором частицы меди являются доступными для электровосстановления нитрат-ионов.

4.4. Выводы к главе 4

1. Электровосстановление нитрат-ионов на Cu/C-электродах протекает с участием 6 электронов и образованием N₂O. Удельная активность Cu/C-электродов имеет экстремальную зависимость. Наибольшую эффективность

в реакции проявляет электрод с содержанием меди на поверхности в количестве 9 мкг/см².

2. На Cu/УВ-электродах в электровосстановлении нитрат-ионов участвуют 8 электронов, продуктом реакции является N₂. Удельная активность катализаторов уменьшается с увеличением содержания меди, что может быть связано с уменьшением удельной площади поверхности Cu/УВ-электродов. Специфическая активность для электродов с разным содержанием меди остается практически одинаковой. Скорее всего, в электровосстановлении нитрат-ионов принимает участие в основном поверхность электрода.

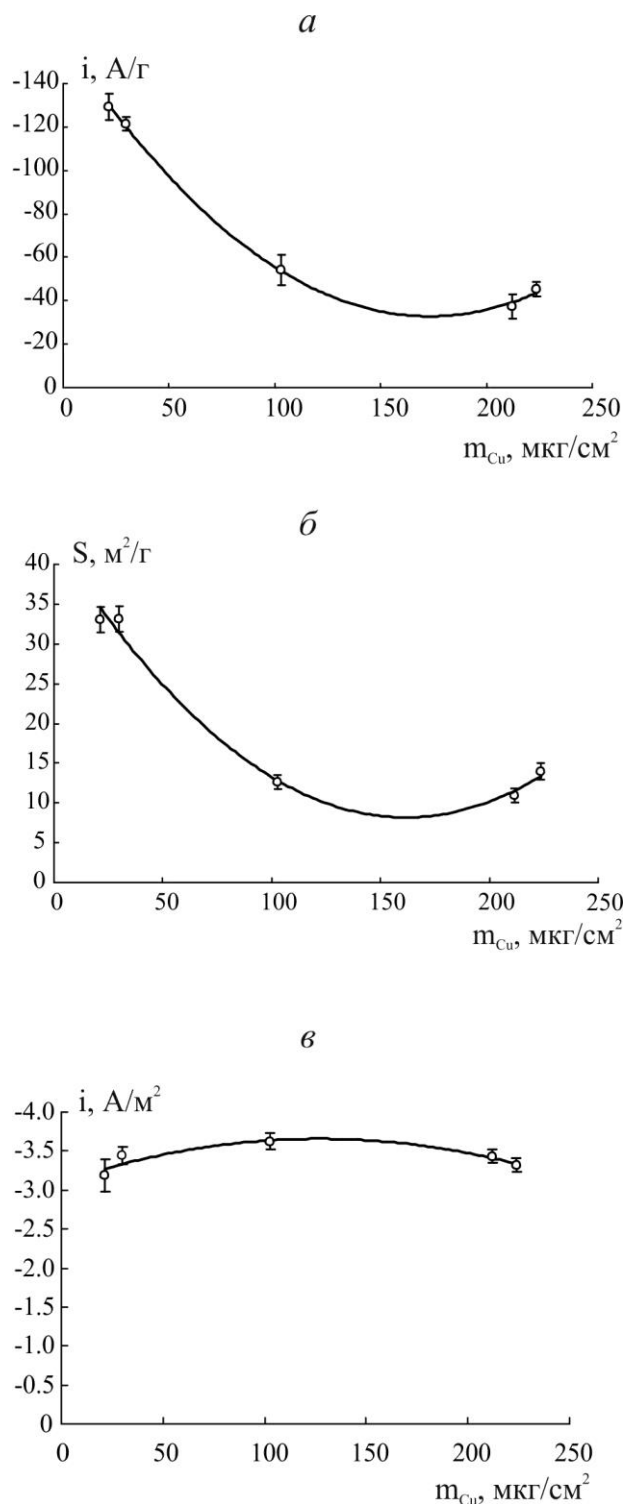


Рис. 4.19. (а) - Зависимость плотности удельного тока i (в расчете на массу меди) реакции электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.01 М NaNO_3 + 0.1 М NaOH при потенциале $E = -1.1$ В (н.в.э.) от количества меди в Cu/UV электродах. (б) - Зависимость удельной площади поверхности меди от количества меди в Cu/UV электродах. (в) - Зависимость плотности удельного тока i (в расчете на электрохимически активную площадь меди) реакции электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.01 М NaNO_3 + 0.1 М NaOH при потенциале $E = -1.1$ В (н.в.э.) от количества меди в Cu/UV электродах.

Глава 5. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

5.1. Электровосстановление нитрат-ионов на композите дисперсная медь-сульфокатионообменная мембрана МК-40

Одним из перспективных электродных материалов для изучения реакции электровосстановления нитрат-ионов является композит – ионообменная мембрана с включенными внутрь частицами меди. Такого рода композит способен интенсифицировать реакцию электровосстановления нитрат-ионов за счет большой площади меди, которая формируется в развитой системе пор и каналов мембраны.

Для исследования реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40 были выбраны образцы с максимальным содержанием меди, обладающие электронной проводимостью. На рис. 5.1 представлены вольтамперные кривые, полученные на композите Cu/МК-40 с содержанием меди $\varepsilon_{Cu} = 4.8 \pm 0.5$ ммоль/см³, которая осаждена дитионитом натрия в щелочном растворе. Как и на Cu/C-электродах и Cu/УВ-электродах, вольтамперные кривые, полученные на композите Cu/МК-40, характеризуются наличием двух областей потенциалов. В области потенциалов K_1 при $E = -0.7 - -0.9$ В образуются нитрит-ионы NO_2^- по реакции (4.2). При $E = -1.1$ В образуется пик K_2 .

Смещение пика K_2 к более отрицательным потенциалам с увеличением скорости развертки потенциала говорит о диффузионно-кинетическом контроле реакции (рис. 5.2). Основной вклад вносят диффузионные ограничения, поскольку зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода линейна (рис. 5.3). Значение X_v -критерия близко к 0.49 ± 0.01 . Ток пика линейно зависит от скорости развертки (рис. 5.4), и потенциал пика сдвигается к более отрицательным значениям с ростом скорости развертки, следовательно, процесс необратим.

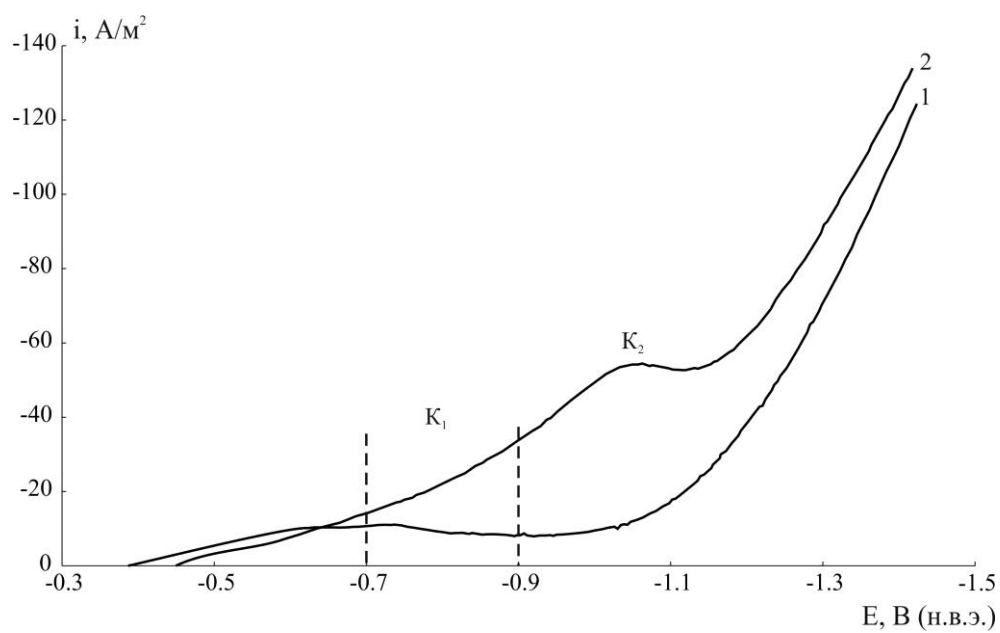


Рис. 5.1. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МК-40 в 0.1 М растворе NaOH (1) и в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 NaNO₃ (2) со скоростью развертки потенциала $\nu = 0.02$ В/с.

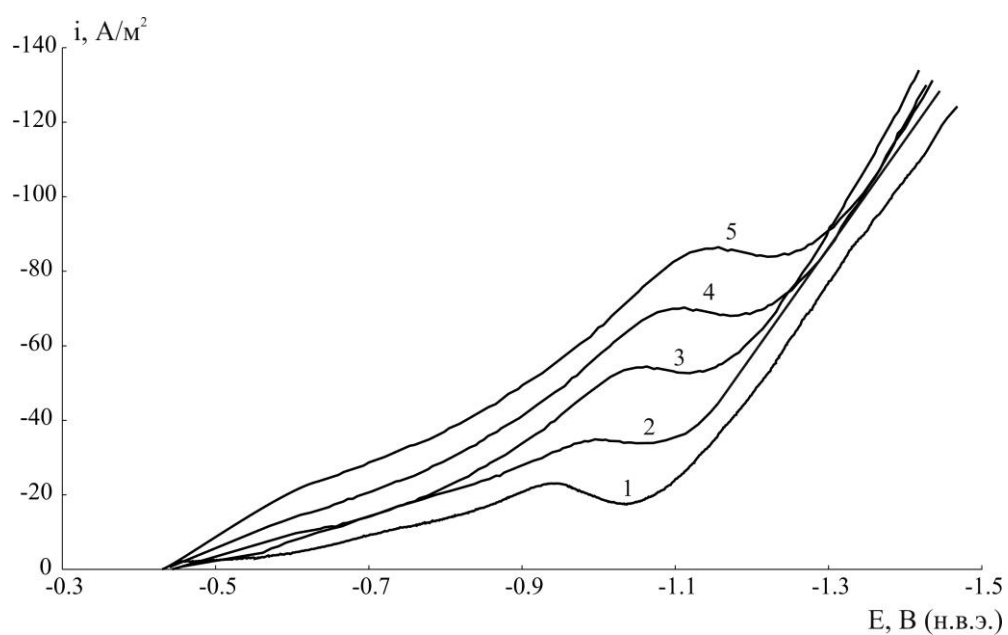


Рис. 5.2. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/MK-40 в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 NaNO₃ с разной скоростью развертки потенциала v , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

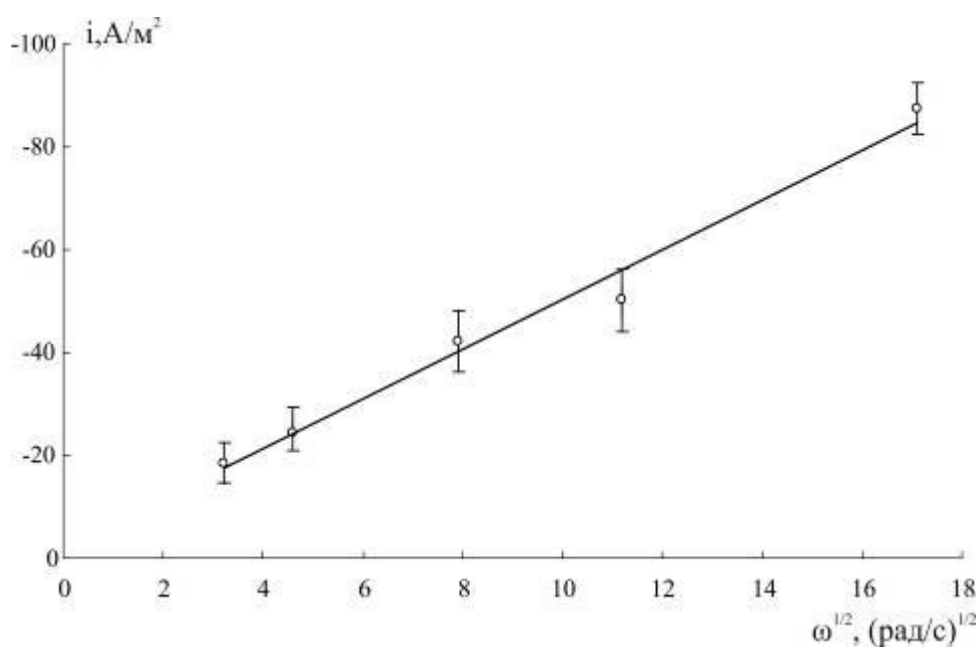


Рис. 5.3. Зависимость тока пика K_2 вольтамперной кривой электровосстановления нитрат-ионов от корня квадратного из скорости вращения электрода для композита Cu/МК-40 в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 NaNO₃.

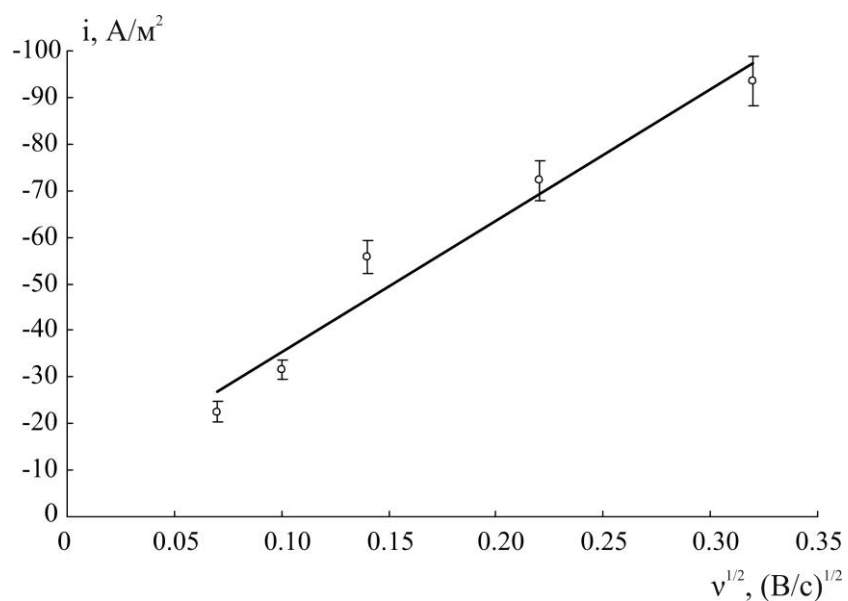


Рис. 5.4. Зависимость тока пика K_2 вольтамперной кривой электровосстановления нитрат-ионов от корня квадратного из скорости развертки потенциала v для композита Cu/МК-40 в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 NaNO₃.

Коэффициент α_{z_a} равен 0.215 ± 0.015 . Количество электронов, рассчитанное по уравнению (4.4) при $E = -1.1$ В, равно 6. Электровосстановление нитрат-ионов на композите Cu/МК-40, так же как и на электродах Cu/УВ, протекает с участием 8 электронов.

Для накопления и последующей идентификации продуктов восстановления нитрат-ионов на композитном электродном материале был выполнен электролиз при потенциале тока пика K_2 . Электролиз проводили на вращающемся электроде со скоростью 600 об/мин. Тип соединений азота, образующихся при электровосстановлении нитрат-ионов, определяли с помощью ИК-спектроскопии. Область $1349-1383$ см^{-1} (7.23-7.41 мкм) соответствует области колебаний связи N-O [122] (рис. 5.5). Колебаний, соответствующих связи N-H, обнаружено не было. На основании значений количества электронов можно предположить, что электровосстановление нитрат-ионов NO_3^- на композите Cu/МК-40 протекает по реакциям (4.10) – (4.14) с образованием газообразного азота [127].

Порядок реакции электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МК-40 равен 1.1 ± 0.2 .

При электровосстановлении нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40, в которых медь сформирована гидразингидратом ($\epsilon_{\text{Cu}} = 9.2$ ммоль/ см^3) или боргидридом натрия ($\epsilon_{\text{Cu}} = 6.1$ ммоль/ см^3), при потенциале $E = -1.1$ В пика не наблюдается (рис. 5.6). Такое поведение композитов может быть связано с недостаточной поверхностной проводимостью. Как показано в главе 3 методом СЭМ, в случае композита Cu/МК-40, в который медь осаждена дитионитом натрия, на поверхности образуется единый фронт осажденного металла (рис. 3.10а). При использовании в качестве восстановителей гидразингидрата и боргидрида натрия образуются отдельные частицы или скопления частиц меди, разделенные между собой инертным полимером (рис. 3.10б, в). В результате малое содержание меди на поверхности композита может приводить к отсутствию чувствительности композита на реакцию электровосстановления нитрат-ионов.

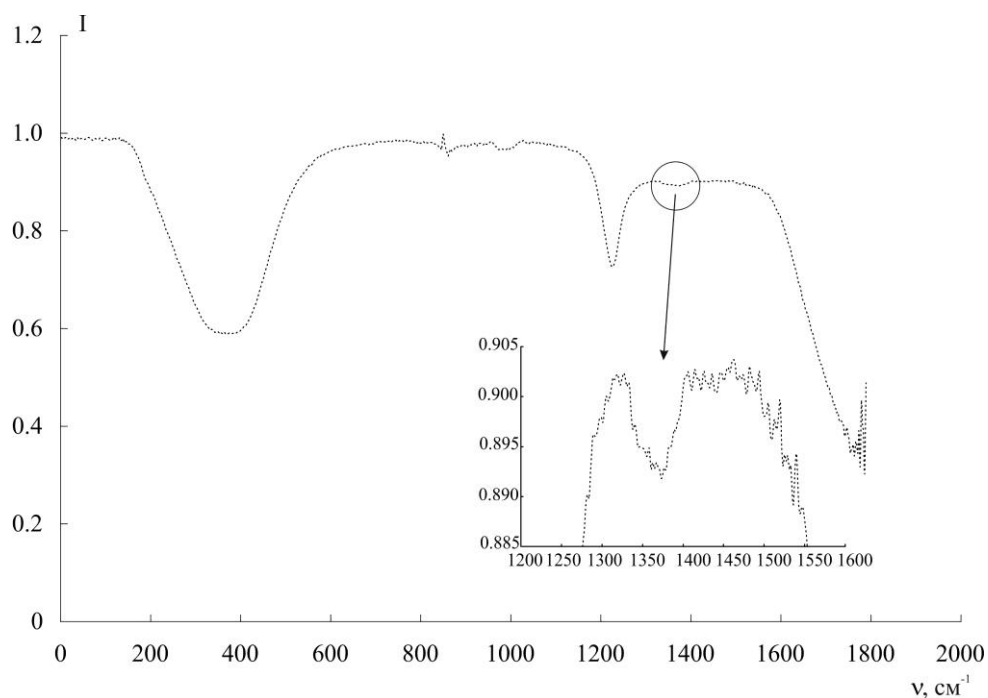


Рис. 5.5. Инфракрасные спектры продуктов электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МК-40.

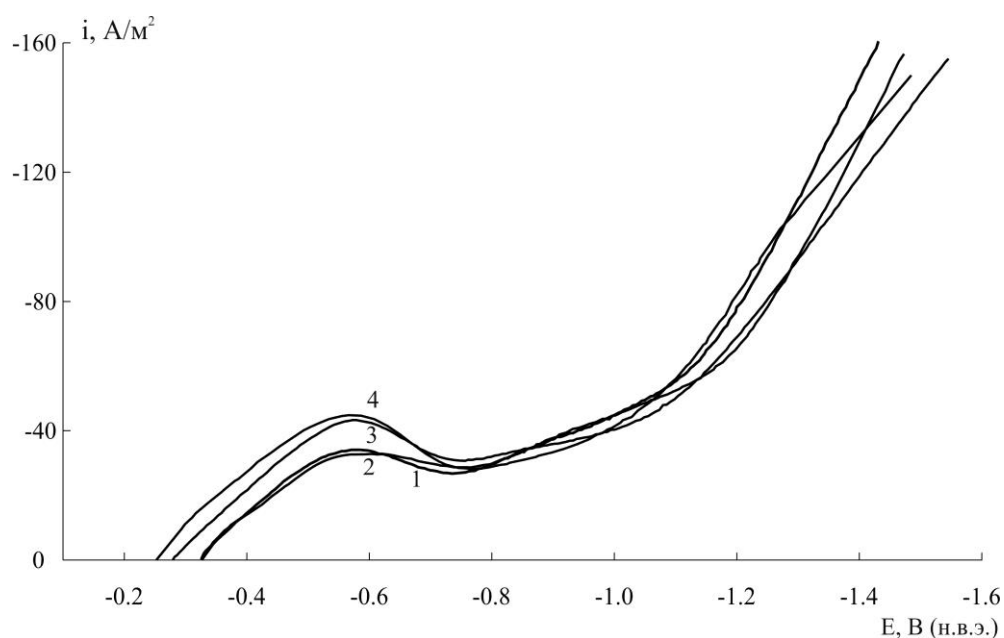


Рис. 5.6. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МК-40, синтезированном гидразингидратом: 1 - 0.1 М NaOH; 3 - 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃; синтезированном боргидридом натрия: 2 - 0.1 М NaOH; 4 - 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃. Скорость развертки потенциала $\nu = 0.02$ В/с.

5.2. Электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/углеродный компонент (углеродные волокна, нанотрубки, технический углерод)

Для исследования реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах с малым содержанием меди были получены композита на основе ионообменной перфторированной мембраны и углеродного компонента, в качестве которого выступали углеродные волокна (УВ), углеродные нанотрубки (УНТ) или технический углерод (ТУ). Такие композиты обладают развитой площадью поверхности и стабильной электропроводностью независимо от количества осажденного металла.

Адсорбционные и каталитические свойства композита могут зависеть от углеродного компонента [128]. Композиты Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ проявляют слабую активность по отношению к реакции электровосстановления нитрат-ионов. Композит Cu/МФ-4СК/ТУ при содержании меди в количестве 121 мкг/см^2 не проявляет активности в электровосстановлении нитрат-ионов. Пика, характерного для вольтамперных кривых электровосстановления нитрат-ионов при $E = -1.1 \text{ В}$, обнаружено не было (рис. 5.7). При содержании 244 мкг/см^2 меди в композите Cu/МФ-4СК/ТУ на вольтамперной кривой появляется пик при $E = -1.1 \text{ В}$, который растет с увеличением скорости развертки потенциала (рис. 5.8). Технический углерод состоит из аморфного углерода, имеет высокую удельную площадь поверхности ($S_{уд} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$) и обладает высокими адсорбционными свойствами. Определенный X_v -критерий составляет величину, равную 0.73, что указывает на адсорбционные осложнения механизма электродного процесса, вследствие чего и проявляется низкая активность композитов Cu/МФ-4СК/ТУ.

На композитах Cu/МФ-4СК/УНТ электровосстановление нитрат-ионов также протекает с адсорбционными осложнениями (X_v -критерий = 0.72), но активность композитов в реакции электровосстановления нитрат-ионов

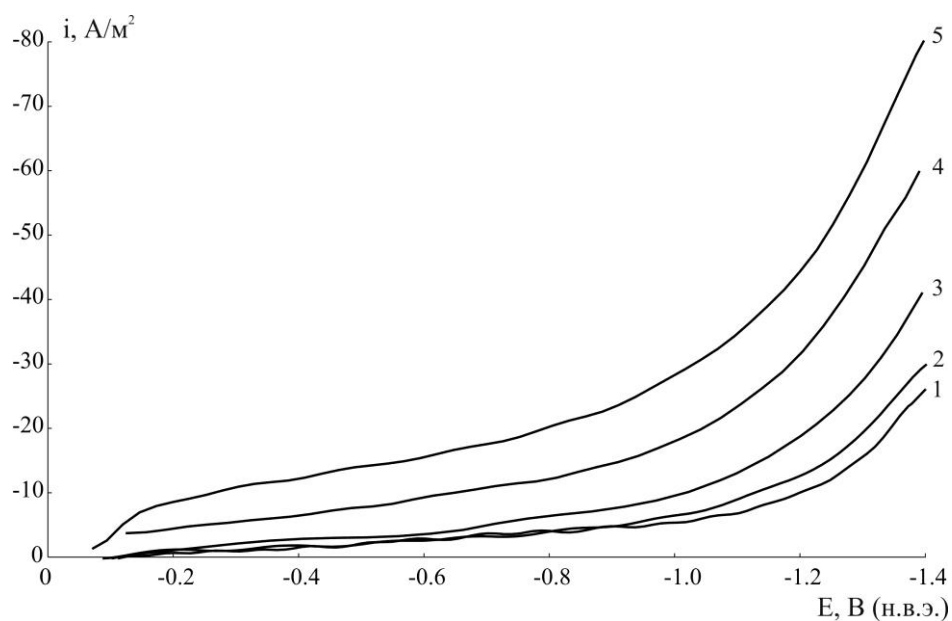


Рис. 5.7. Вольтамперные кривые i - E электровосстановление нитрат-ионов на композите Cu/МФ-4СК/ТУ ($m_{Cu} = 121 \text{ мкг/см}^2$) в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разной скоростью развертки потенциала v , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

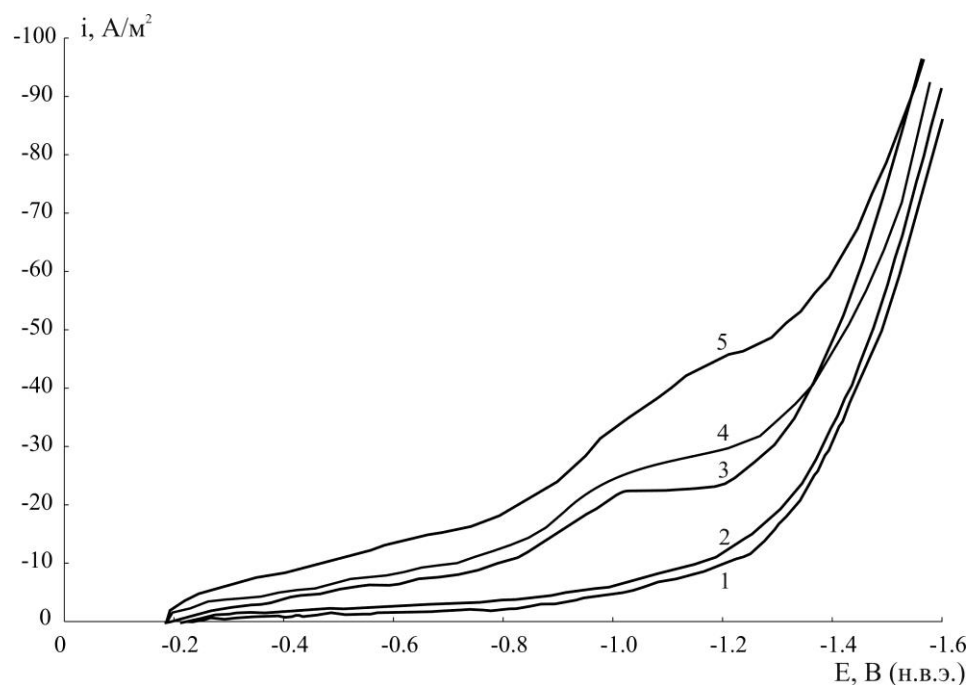


Рис. 5.8. Вольтамперные кривые i - E электровосстановление нитрат-ионов на композите Cu/МФ-4СК/ТУ ($m_{Cu} = 244 \text{ мкг/см}^2$) в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разной скоростью развертки потенциала v , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

выше. Это может быть связано с меньшей удельной площадью поверхности углеродных нанотрубок ($S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с сажей и непосредственно со структурой углеродных нанотрубок, состоящих из плоскостей кристаллического графита. Пик при потенциале $E = -1.1 \text{ В}$ обнаружен, но при дальнейшем увеличении скорости развертки потенциала он уменьшается (рис. 5.9).

Таким образом, определяющий вклад в электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ вносит адсорбция интермедиатов или продуктов реакции на поверхности композитов. Адсорбционные осложнения должны значительно уменьшиться на композитах Cu/МФ-4СК/УВ, поскольку удельная площадь углеродных волокон составляет $13 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УВ с разным содержанием меди представлены на рис. 5.10. Область потенциалов K_1 соответствует реакции образования нитрит-ионов (4.2). Тафелевские наклоны, определенные в области потенциалов $E = -0.6 - -0.8 \text{ В}$, представлены в таблице 5.1. При содержании меди в композите в количестве $263 \text{ мкг}/\text{см}^2$ ($\sim 1.2 \text{ масс.}\%$) электровосстановление нитрат-ионов лимитируется переносом заряда, осложненным адсорбцией.

Таблица 5.1.

Тафелевские наклоны b , количество электронов n и X_v -критерий на Cu/МФ-4СК/УВ -электродах с разным содержанием меди

Содержание меди в композите m_{Cu} , $\text{мкг}/\text{см}^2$	Тафелевский наклон b , В	X_v -критерий	Количество электронов n ($E = -1.1 \text{ В}$)	Порядок реакции p ($E = -1.1 \text{ В}$)
30	0.050 ± 0.005	—	—	-
32	0.055 ± 0.009	—	—	-
90	0.061 ± 0.010	0.39 ± 0.02	2.9 ± 0.3	0.7 ± 0.1
263	0.143 ± 0.015	0.52 ± 0.02	5.7 ± 0.2	1.3 ± 0.1

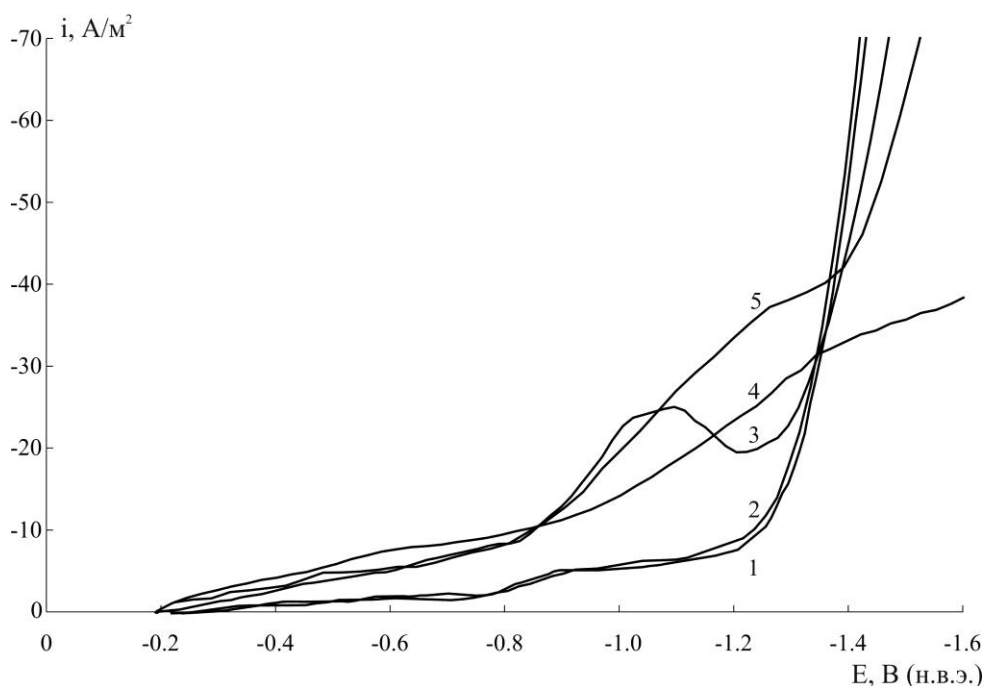


Рис. 5.9. Вольтамперные кривые i - E электровосстановление нитрат-ионов на композите Cu/МФ-4СК/УНТ ($m_{Cu} = 256$ мкг/см²) в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разной скоростью развертки потенциала v , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.1, 5 – 0.05.

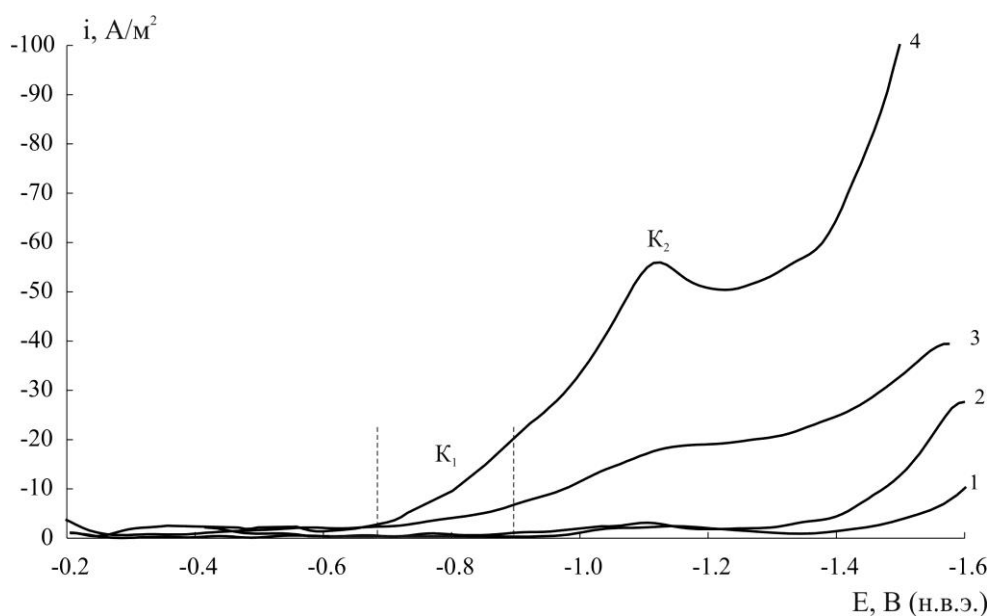


Рис. 5.10. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ с разверткой потенциала $v = 0.02$ В/с на композите Cu/МФ-4СК/УВ с разным содержанием меди m_{Cu} , мкг/см²: 1 – 30, 2 – 32, 3 – 90, 4 – 263.

Пик K_2 при $E = -1.1$ В связан с дальнейшим восстановлением нитрит-ионов. Для установления природы электродного процесса детально проводилось изучение электровосстановления нитрат-ионов на образцах с максимальным содержанием меди. О природе стадии, лимитирующей процесс можно судить по характеру изменения сдвига потенциала пика от скорости развертки. Пик K_2 сдвигается в отрицательную сторону с увеличением скорости развертки потенциала, что характерно для необратимых процессов (рис. 5.11), это подтверждает и рост тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 5.12). Зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода не является линейной, что характерно для процессов с диффузионно-кинетическими затруднениями (рис. 5.13). Дополнительным критерием, подтверждающим, что электровосстановление нитрат-ионов протекает с кинетическими осложнениями, является низкий критерий Семерано X_v , равный 0.39.

Число электронов, рассчитанных для пика K_2 композита Cu/МФ-4СК/УВ с содержанием меди 263 мкг/см^2 (~ 1.2 масс.%), равно 6. Можно предположить, что электровосстановление нитрат-ионов будет протекать по реакциям (4.10) – (4.14), (4.18) с участием 8 электронов [129].

Из рис. 5.14а видно, что с увеличением содержания меди в композите ток, нормированный на массу меди в композите, возрастает и при достижении количества меди 90 мкг/см^2 (~ 0.6 масс.%) практически не меняется, что может быть связана с ростом удельной площади поверхности от массы меди (рис. 5.14б). Такая зависимость характерна и для тока, нормированного на истинную площадь меди (рис. 5.14в). Поскольку размер частиц меди с увеличением её количества изменялся незначительно (табл. 3.5), наблюдаемые изменения истинной плотности тока от содержания меди не связаны с размерным эффектом.

Использование ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродных волокон позволяет создать композит, обладающий высокой удельной поверхностью. За формирование материала с большой площадью поверхности

отвечает углеродный компонент и пористый слой ионообменного полимера. Благодаря высокой электронной проводимости углеродных волокон удалось получить композит с малым содержанием меди до 1.2 масс.%, что предотвращает агрегацию металла. Агрегации также удалось избежать вследствие ионообменного насыщения и химического осаждения меди без повторения циклов насыщения-восстановления, а за счет увеличения процентного содержания мембраны. Такой способ осаждения меди приводит к тому, что образуются отдельные частицы металла малого размера (до 5 нм), их количество растет с увеличением содержания мембраны, но укрупнение частиц практически не происходит. Соответственно скорость электровосстановления нитрат-ионов выше на таких композитах, поскольку в реакции участвуют поверхностный и приповерхностный слои пористого композита.

Таким образом, в сложном композите Cu/МФ-4СК/УВ и углеродные волокна и пористая мембрана обеспечивают формирование неагрегированных наночастицы меди, что способствует повышению скорости и глубины протекания реакции электровосстановления нитрат-ионов (рис. 5.15).

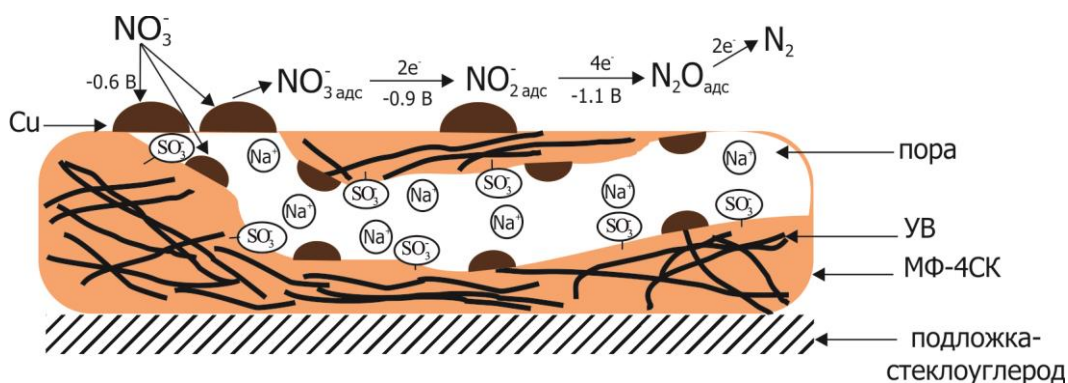


Рис. 5.15. Схема электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МФ-4СК/УВ.

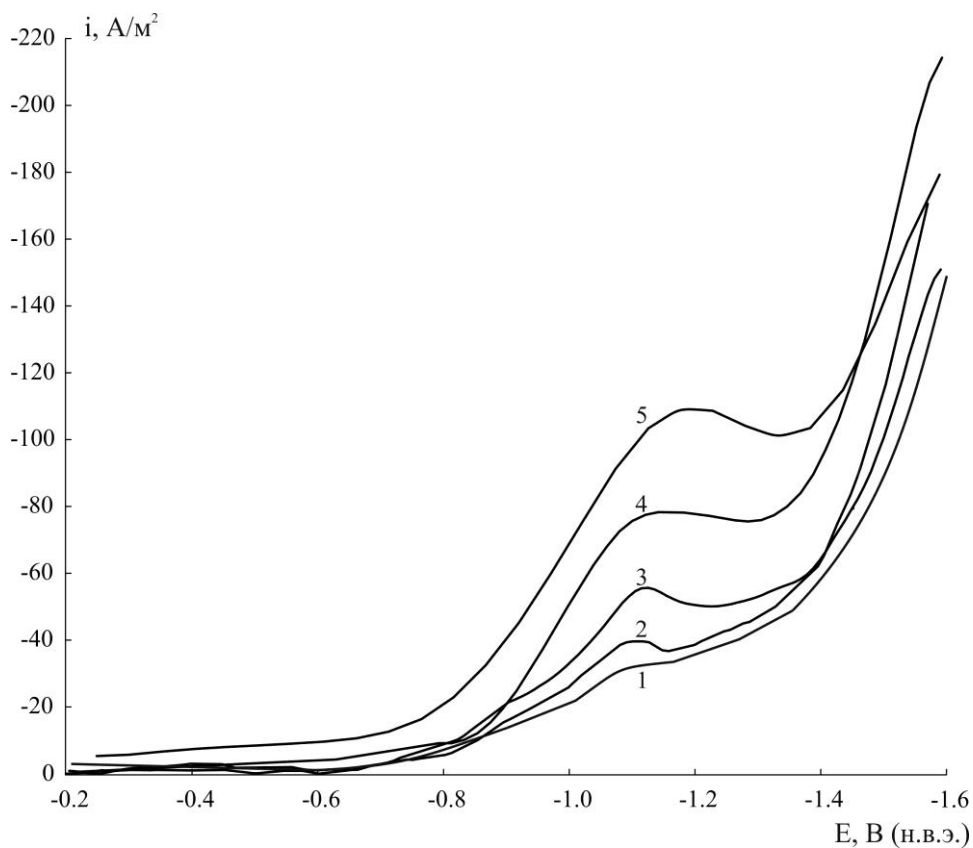


Рис. 5.11. Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃, на композите Cu/МФ-4СК/УВ с содержанием меди в количестве 263 мкг/см² с разными скоростями развертки потенциала ν , В/с: 1 – 0.005, 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.05, 5 – 0.1.

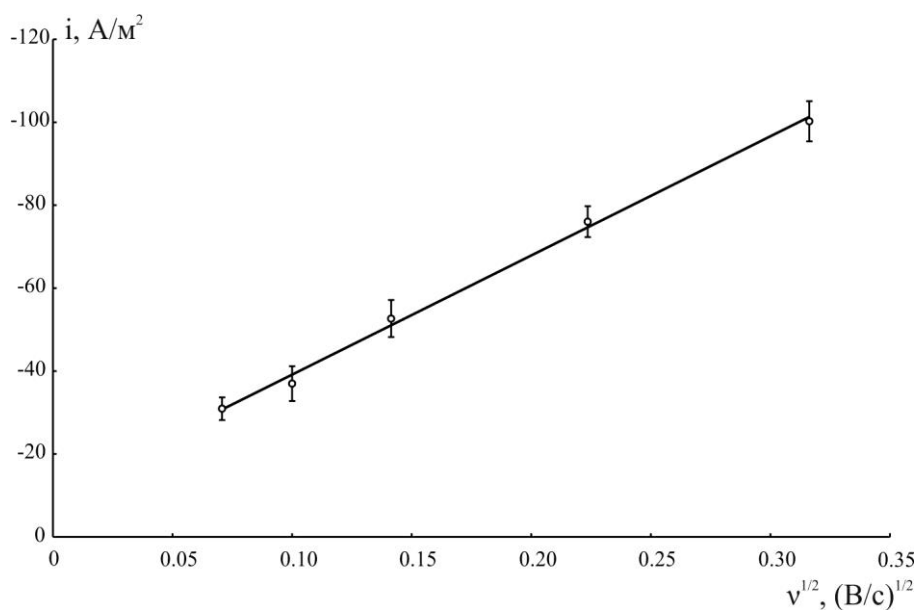


Рис. 5.12. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости развертки потенциала на композите Cu/МФ-4СК/УВ ($m_{Cu} = 263$ мкг/см²).

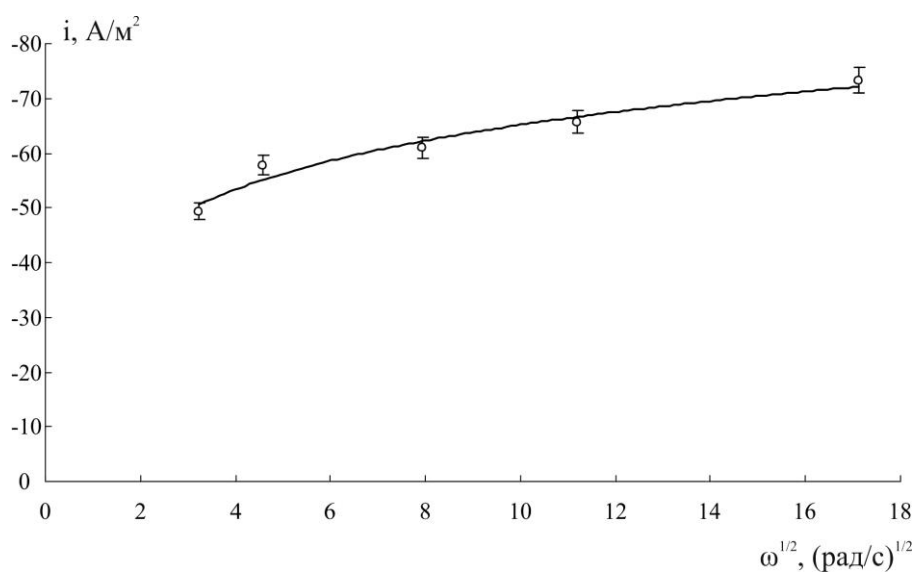


Рис. 5.13. Зависимость тока пика K_2 от корня квадратного из скорости вращения электрода для композите Cu/MФ-4СК/УВ ($m_{\text{Cu}} = 263 \text{ мкг/см}^2$).

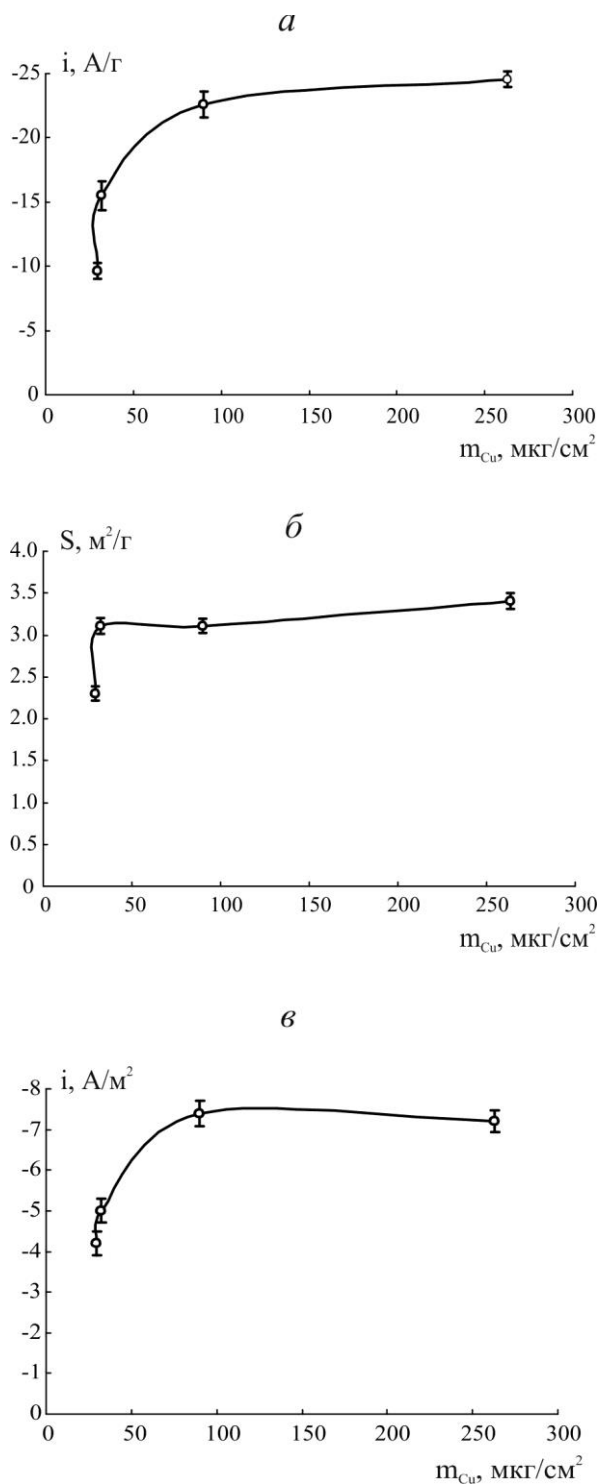


Рис. 5.14. (*a*) - Зависимость плотности удельного тока i (в расчете на массу меди) электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ при потенциале $E = -1.1$ В (н.в.э.) от количества меди m_{Cu} в композитах Cu/МФ-4СК/УВ. (*б*) - Зависимость удельной площади поверхности меди от количества меди в композитах Cu/МФ-4СК/УВ. (*в*) - Зависимость удельного тока i (в расчете на электрохимически активную площадь меди) реакции электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.01 М NaNO₃ + 0.1 М NaOH при потенциале $E = -1.1$ В (н.в.э.) от количества меди в композитах Cu/МФ-4СК/УВ.

5.3. Применение композитных электродов для количественного определения нитрат-ионов в растворах

Полученные в данной работе композиты могут применяться в качестве чувствительных элементов (датчиков) в сенсорных устройствах для определения нитрат-ионов в растворах [130]. В качестве чувствительных элементов для определения нитрат-ионов используются платиновые микроэлектроды с электроосажденными кластерами меди [76], медные электроды, покрытые слоем электроосажденной меди [131], ионоселективные электроды на основе фоточувствительных полимером [132].

В работе предлагается электрохимический метод обнаружения нитрат-ионов, основанный на зависимости силы тока пика K_2 от концентрации нитрат-ионов в растворе. Как было показано в разделах 5.1-5.2, электровосстановление нитрат-ионов интенсифицируется дисперсной медью, осажденной в ионообменную мембрану МК-40, композит МФ-4СК/УВ и на углеродные волокна. Рис. 5.15 демонстрирует линейную зависимость плотности тока от концентрации нитратов $c(\text{NaNO}_3)$ в диапазоне от 0.001 моль/л до 0.010 моль/л.

На рис. 5.16 представлены зависимости плотности тока на композитах Cu/МФ-4СК/УВ с разным содержанием меди. Лишь при содержании меди в количестве 263 мкг/см² композит может быть использован в качестве датчика на нитрат-ионы. Для композита Cu/УВ все образцы могут быть использованы для аналитического определения нитрат-ионов (рис. 5.17). Наилучшим является композит с содержанием меди 223 мкг/см², поскольку он проявляет наибольшую чувствительность, т.е. характеризуется наибольшей крутизной наклона i от c , к нитратам в анализируемых растворах.

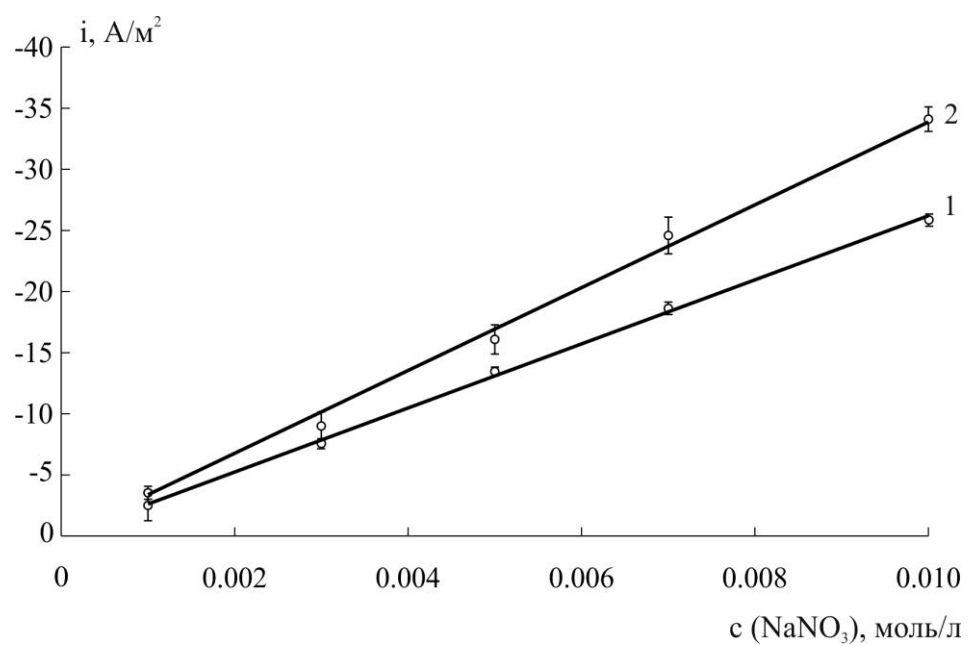


Рис. 5.15. Зависимость аналитического сигнала (ток пика вольтамперной кривой) компактного медного электрода (1) и наноструктурного сенсора Cu/MK-40 (2) от концентрации нитрат-ионов в водном растворе.

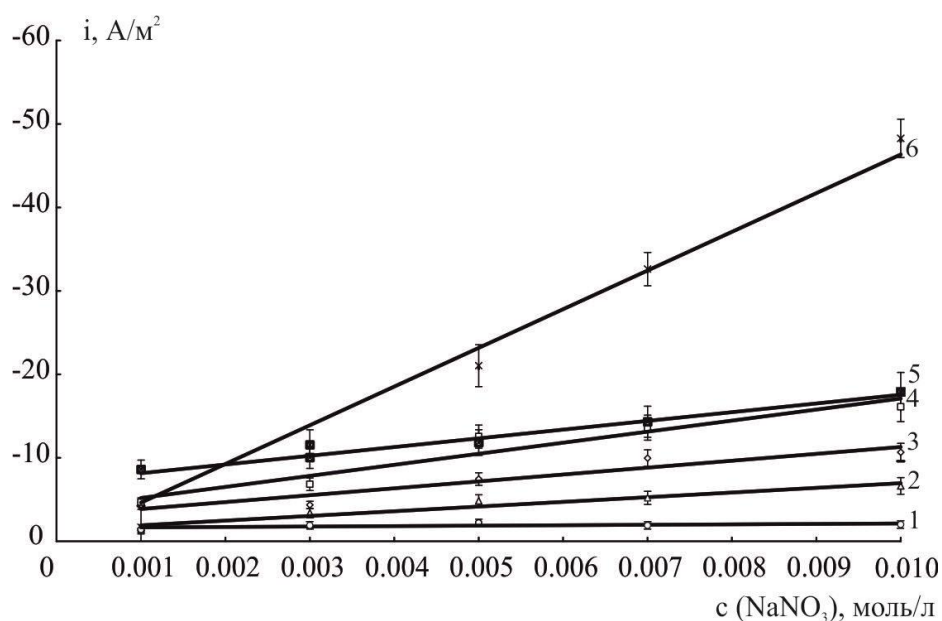


Рис. 5.16. Зависимость тока пика от концентрации нитрат-ионов на гибридном электроде Cu/MФ-4СК/УВ с разным содержанием меди m_{Cu} , мкг/см²: 1 – 0, 2 – 21, 3 – 30, 4 – 32, 5 – 90, 6 – 263.

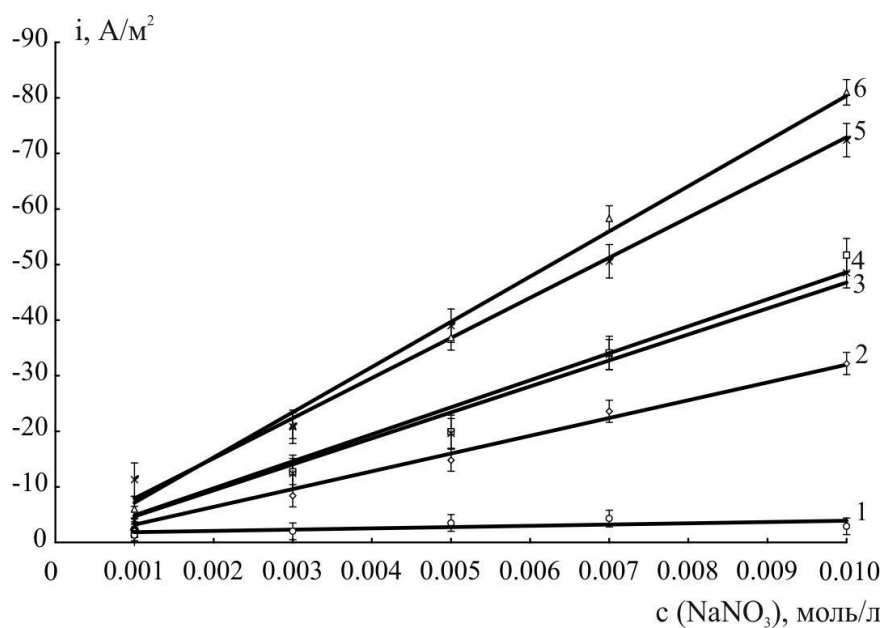


Рис. 5.17. Зависимость тока пика от концентрации нитрат-ионов на Cu/УВ-электродах с разным содержанием меди: m_{Cu} , мкг/см²: 1 – 0, 2 – 21, 3 – 30, 4 – 103, 5 – 212, 6 – 223.

5.4. Выводы к главе 5

1. Установлено, что на композитах Cu/МК-40, в которых медь сформирована дитионитом натрия, электровосстановление нитрат-ионов протекает с участием 8 электронов, вследствие чего образуется N_2 , в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Основной вклад в реакцию вносят внешнедиффузионные ограничения. Композиты, в которых медь осаждена гидразингидратом или боргидридом натрия, не проявляют активности в реакции, что может быть связано с недостаточной поверхностной проводимостью из-за инертных прослоек полимера, разделяющего частицы меди.

2. Обнаружено, что на композитах Cu/МФ-4СК/УВ удельные токи электровосстановления нитрат-ионов достигают максимальных значений на композите с содержанием меди ~ 0.6 масс.% и при дальнейшем увеличении количества меди изменяются незначительно. В реакции участвуют 8 электронов, образуется N_2 . Скорость и глубина реакции увеличивается за счет ее протекания на неагрегированных частицах меди на поверхности и в приповерхностных слоях композита. На композитах Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ реакция протекает с меньшей активностью, поскольку может быть осложнена адсорбцией интермедиатов или продуктов реакции на поверхности композита.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Электрохимическим осаждением на углеродную подложку получены дисперсные частицы меди размером от 450 до 700 нм в зависимости от pH раствора, потенциала и времени осаждения. Зародышеобразование меди подчиняется механизму прогрессирующей нуклеации, характеризующейся одновременным образованием большого количества новых ядер и ростом уже сформированных зародышей, что приводит к быстрому заполнению подложки частицами меди.

2. Композитные электроды Cu/МК-40 получены химическим осаждением меди в сульфокатионообменную мембрану с использованием различных восстановителей (дитионит натрия, гидразингидрат, боргидрид натрия). Электронная проводимость в композитах возникает при образовании единого бесконечного кластера металлической меди (~ 40 % по массе), объединенной на поверхности в агломераты размером 300 – 1700 нм в зависимости от восстановителя, которые состоят из более мелких частиц (20 – 30 нм). Избежать образования крупных агломератов позволяет получение композитов Cu/МФ-4СК/С с содержанием меди ~ 4 % по массе. Удельная электрохимически активная поверхность меди возрастает при переходе от Cu/МК-40 к Cu/МФ-4СК/УВ ~ в 3 раза.

3. Электровосстановление нитрат-ионов на Cu/С-электродах протекает с участием 6 электронов и образованием N_2O . Удельная активность Cu/С-электродов имеет экстремальную зависимость от содержания меди. Наибольшую эффективность в реакции проявляет электрод с содержанием меди на поверхности в количестве 9 мкг/см². На Cu/УВ-электродах в электровосстановлении нитрат-ионов участвуют 8 электронов, продуктом реакции является N_2 . Удельная активность Cu/УВ-катализаторов уменьшается с увеличением содержания меди, что может быть связано с уменьшением удельной площади поверхности меди.

4. Электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40, в которых медь сформирована дитионитом натрия, протекает с участием 8 электронов в режиме смешанной кинетики. Композиты, в которых медь осаждена гидразингидратом или боргидридом натрия, не проявляют активности в реакции электровосстановления нитрат-ионов, что может быть связано с недостаточным содержанием металла на поверхности или его блокировкой ионообменной матрицей.

5. Каталитическая активность Cu/МФ-4СК/УВ в 2 раза выше Cu/УВ. Удельные и истинные токи электровосстановления нитрат-ионов достигают максимальных значений на композите Cu/МФ-4СК/УВ с содержанием меди ~ 0.6 масс.% и при дальнейшем увеличении количества меди изменяются незначительно. Реакция протекает с образованием N_2 (8 электронов). Электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ протекает с меньшей активностью, поскольку реакция может быть осложнена адсорбцией интермедиатов или продуктов реакции на поверхности композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicolais L. Metal-polymer nanocomposites / L. Nicolais, G. Carotunuto. – Hoboken, New Jersey.: John Wiley and Sons, Inc., 2005. – 300 p.
2. He J. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers / J. He, T. Kunitake, A. Nakao // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 4401–4406.
3. Нанокompозиты со смешанной электронной и протонной проводимостью для применения в электрокатализе / И.Ю. Сапурина [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 554-562.
4. Бронштейн Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 542-557.
5. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты / С.Н. Чвалун // *Природа*. – 2000. – №7. – С. 22 – 30.
6. Нанокompозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] – Москва: Наука, 2009. – 390 с.
7. Deng Y. Preparation and characterization of polyimide membranes containing Ag nanoparticles in pores distributing on one side / Y. Deng, G. Dang, H. Zhou, X. Rao, C. Chen // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 1143–1146.
8. Трековая мембрана с иммобилизованными коллоидными частицами серебра / А.Ю. Соловьев [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2007. Т. 80, № 3. – С. 440-444.
9. Metal Clusters in Plasma Polymer Matrices: Gold Clusters / R. Lamber [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – V. 99. – P. 13834–13838.
10. Подловченко Б.И. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах / Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 950-965.

11. Electrochemical incorporation of copper in polyaniline layers / V. Tsakova [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2001. – V. 46, № 26-27. – P. 4213-4222.
12. One-pot synthesis of polyaniline-metal nanocomposites / S. K. Pillalamarri [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – P. 5941-5944.
13. Atta N. F. Determination of morphine at gold nanoparticles/Nafion carbon paste modified sensor electrode / N. F. Atta, A. Galal, S. M. Azab // *Analyst*. – 2011. – V. 136. – P. 4682-4691.
14. Electrodeposition on monodispersed metal nanoparticles in a nafion film: Towards highly active nanocatalysts / T. Wang [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – P. 814-817.
15. Enea O. Gas phase electrocatalysis on metal/Nafion membranes / O. Enea, D. Duprez, R. Amadelli // *Catalysis Today*. – 1995. – V. 25. – P. 271-276.
16. Preparation of gradually componential metal electrode on solution-casted Nafion membrane / R-J. Chung [et al.] // *Biomolecular Engineering*. – 2007. – V. 24. – P. 434-437.
17. Noble metal nanowires incorporated Nafion membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells / Z.X. Liang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 9182-9185.
18. Efficient electrocatalyst utilization: electrochemical deposition of Pt nanoparticles using Nafion membrane as a template / J. Chou // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – V. 110. – P. 7119-7121.
19. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 27-47.
20. Бадамшина Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, Я.И. Эстрин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79, № 11. – С. 1027-1063.
21. MWNT/Nafion composite modified glassy carbon electrode as the voltammetric sensor for sensitive determination of 8-hydroxyquinoline in cosmetic / S. Guo [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – V. 655. – P. 45-49.

22. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode / X. Kang [et al.] // *Analytical Biochemistry*. – 2007. – V. 363. – P. 143-150.
23. Luo F. Platinum catalysts supported on Nafion functionalized carbon black for fuel cell application / F. Luo, S. Liao, D. Chen // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – V. 22. – P. 87-92.
24. Hong Y-H. Electrodeposition on platinum and ruthenium nanoparticles in multiwalled carbon nanotube-Nafion nanocomposite for methanol electrooxidation / Y-H. Hong, Y-C. Tsai // *Journal of Nanomaterials*. – 2009. – V. 2009. – P. 1-6.
25. Atta N.F. Novel sensor based on carbon paste/Nafion modified with gold nanoparticles for the determination of glutathione / N.F. Atta, A. Galal, S.M. Azab // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 404. – P. 1661-1672.
26. Silver nanoparticles in multiwalled carbon nanotube–Nafion for surface-enhanced Raman scattering chemical sensor / Y.-C. Tsaia [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 138. – P. 5–8.
27. Композиты углеродных нанотрубок и полианилина и их влияние на каталитические свойства нанесенных катализаторов / А.А. Михайлова [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 11. – С. 1368-1376.
28. Шевченко В.Г. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах / В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // *Успехи химии*. – 1983. – Т. 52, № 8. – С. 1336-1349.
29. Высоцкий В.В. О механизме формирования агрегатов в металлонаполненных полимерных композициях / В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, № 6. – С. 758-764.
30. Прямова Т.Д. Проводимость металлонаполненных полимерных пленок вблизи порога перколяции / Т.Д. Прямова, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журнал*. – 1992. – Т. 54, № 5. – С. 109-113.

31. Перколяционные переходы и механизмы проводимости в металлонаполненных полимерных пленках / В.В. Высоцкий [и др.] // Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57, № 5. – С. 649-654.
32. Высоцкий В.В. Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных композиций / В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин // Коллоидный журнал. – 1998. – Т. 60, № 6. – С. 729-745.
33. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. – Москва: Наука, 1984. – 253 с.
34. Уриссон Н.А. Влияние дисперсности на электрокаталитические свойства нанесенной платины / Н.А. Уриссон, Г.В. Штейнберг, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 7. – С. 1095-1097.
35. McBreen J. Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation / J. McBreen, H. Olender, S. Srinivasan // Journal of Applied Electrochemistry. – 1981. – V. 11, № 6. – P. 787-796.
36. Ehrburger P. Carbon as a support for catalysts: I. Effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum / P. Ehrburger, O.P. Mahajan, P.L. Walker // Journal of Catalysis. – 1976. – V. 43, № 1. – P. 61-67.
37. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalyst: reaction and size control mechanism / C. Bock [et al.] // Journal of American Chemical Society. – 2004. – V. 126, № 25. – P. 8028-8037.
38. Пахарев А.Ю. Pt@Ag/C электрокатализаторы с неоднородным распределением металлов в наночастицах / А.Ю. Пахарев, Н.Ю. Табачкова, В.Е. Гутерман // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т.17, № 2. – С. 208-218.
39. Загудаева Н.М. Электрохимические свойства катодных бинарных систем на основе платины для водородно-воздушных топливных элементов с полибензимидазольными мембранами / Н.М. Загудаева, М.Р. Тарасевич, Е.А. Малеева // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 52, № 8. – С. 79-83.

40. Natural reducing agents for electroless nanoparticle deposition: Mild synthesis of metal/carbon nanostructured microspheres / P. Duffy [et al.] // *Material Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 140. – P. 343-349.
41. Byeon J. H. Morphology of metallic nanoparticles as a function of deposition time in electroless deposition of metal on multi-walled carbon nanotubes / J. H. Byeon, J. Hwang // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 203. – P. 357-363.
42. Аржанова Т.А. Распределение по размерам кристаллов серебра и меди в зависимости от условий их электрокристаллизации на стеклоуглероде / А. Аржанова, А.П. Голиков // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1206-1211.
43. Huang L. Electrodeposition of monodisperse copper nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite electrode with modulation potential method / L. Huang, E-S. Lee, K-B. Kim // *Colloidal and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – V. 262. – P. 125-131.
44. Platinum particles electrodeposition on carbon substrates / M.M.E. Duarte [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – V. 8. – P. 159–164.
45. Формирование массива наночастиц при электроосаждении платины на стеклоуглерод и дисперсный углеродный носитель / С.В. Беленов [и др.] // *Инженерный вестник Дона*. – 2014. – №3. (ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461)
46. Электроокисление метанола на платино-рутениевых катализаторах, нанесенных на катионообменную мембрану / Е.К. Тусеева [и др.] // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1336-1342.
47. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на структуру и каталитические свойства электроосажденных катализаторов / Н.А. Майорова [и др.] // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 9. – С. 1168-1177.
48. Rezaei M. Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite / M. Rezaei, S.H. Tabaian, D.F. Naghshenas // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 59. – P. 360– 366.

49. Brylev O. Rhodium electrodeposition on pyrolytic graphite electrode: Analysis of chronoamperometric curves / O. Brylev, L. Roue, D. Belanger // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – V. 581. – P. 22–30.
50. Spontaneous Au electrodeposition on 3-D porous graphite for electrocatalytic applications / F.S. Karoonian [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2012. – V. 21. – P. 14–17.
51. Quinn B.M. Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes / B.M. Quinn, C. Dekker, S.G. Lemay // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – P. 6146-6147.
52. Использование гальванического вытеснения для получения Pt(Cu)-катализатора со структурой «ядро-оболочка» / Б.И. Подловченко [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46. № 10. – С. 1272-1280.
53. Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions / K. Bouzek [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2001. – V. 31, № 11. – P. 1185-1193.
54. Macova Z. Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃ reduction in a weakly alkaline solution Part 1: Copper-zinc / Z. Macova, K. Bouzek // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2005. – V. 35, № 12. – P. 1203-1211.
55. Сафонова Т.Я. Влияние ионов олова на электровосстановление нитрат-анионов на платинированном платиновом электроде / Т.Я. Сафонова, О.А. Петрий // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1264-1270.
56. Dima G.E. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions / G.E. Dima, A.C. A. de Vooy, M.T.M. Koper // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – V. 554-555. – P. 15-23.
57. Кварацхелия Р.К. Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота / Р.К. Кварацхелия. – Тбилиси: Мецниереба, 1978. – 113 с.
58. Сафонова Т.Я. Хемосорбция нитрат-анионов на платине в кислых растворах / Т.Я. Сафонова, О.А. Петрий // *Электрохимия*. – 1995. – Т. 31, № 12. – С. 1373-1377.

59. Taguchi S. Kinetic of nitrate reduction on Pt (110) electrode in perchloric acid solution / S. Taguchi, J. M. Feliu // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53, № 10. – P. 3626-3634.
60. Механизм электровосстановления нитрат-анионов на Pt(100) / Е.Б. Молодкина [и др.] // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. № 3. – С. 332-346.
61. Dima G.E. Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes / G.E. Dima, G.L. Beltramo, M.T.M. Koper // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 4318-4326.
62. Ureta-Zanartu S. Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70:30 Pt:Ir alloy / S. Ureta-Zanartu, C. Yanez // *Electrochimica Acta*. – 1997. – V. 42, № 11. – P. 1725-1731.
63. Katsounaros I. Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode / I. Katsounaros, G. Kyriacou // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52, № 23. – P. 6412-6420.
64. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very cathodic potentials / I. Katsounaros [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 52, № 3. – P. 1329-1338.
65. Badea G. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution / G. Badea // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, № 3. – P. 996-1001.
66. Reyter D. Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution / D. Reyter, D. Belanger, L. Roue // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53, № 20. – P. 5977-5984.
67. Chebotareva N. Metallophthalocyanine catalysed electroreduction of nitrate and nitrite ions in alkaline media / N. Chebotareva, T. Nyokong // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1997. – V. 27, № 8. – P. 975-981.
68. Mark H. Electrocatalytical reduction of nitrite to nitrous oxide and ammonia based on the n-methylated. Cationic iron porphyrin complex / H. Mark, R. Matthew, J. Thomas // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – V. 26, № 11. – P. 1746-1750.

69. El-Deab M.S. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes / M.S. El-Deab // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – P. 1639-1645.
70. Burke L.D. Involvement of a metastable surface state in the electrocatalytic, electrodeposition and bath additive of copper in acid solution / L. D. Burke, A.M. O'Connell, R. Sharna // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – V. 25, № 8. – P. 919-929.
71. Electrocatalytic reduction of nitrate at polypyrrole modified electrode / X. Zhang [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 155. – P. 95-99.
72. Ilieva M. Electrochemical formation of bi-metal (copper – palladium) electrocatalyst supported on poly-3,4-ethylenedioxythiophene / M. Ilieva, V. Tsakova, W. Erfurth // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 52, № 3. – P. 816-824.
73. An original nitrate sensor based on silver nanoparticles electrodeposited on a gold electrode / K. Fajerweg [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12. – P. 1439-1441.
74. Rational design of electrocatalytic interfaces: the multielectron reduction of nitrate in aqueous electrolytes / Y. Chen [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – V. 1. – P. 1907-1911.
75. Hwang S. Nitrate reduction catalyzed by nanocomposite layer of Ag and Pb on Au (111) / S. Hwang, J. Lee, J. Kwak // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – V. 579, № 1. – P. 143 - 152.
76. Methods for accelerating nitrate reduction using zerovalent iron at near-neutral pH: effects of H₂-reducing pretreatment and copper deposition / Liou Y.H. [et al.] // *Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 39. – P. 9643 – 9648.
77. Electrodeposition of copper nano-clusters at a platinum microelectrode for trace nitrate determination / Y. Li [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2010. – V. 5. – P. 339-342.
78. Кинетика и механизм электровосстановления анионов нитрата и нитрита на модифицированном адатомами меди электроде Pt(100) / Е.Б. Молодкина [и др.] // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 318-327.

79. Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes / O. Brylev [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52, № 21. – P. 6237-6247.
80. Electrochemical reduction of nitrate on pyrolytic graphite-supported Cu and Pd-Cu Electrocatalysts / O. Ghodbane [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155, № 2. – P. F117 - F123.
81. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes / L. Mattarozzi [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 89. – P. 488-496.
82. Electrodeposition of Cu-Rh alloys and their use as cathodes for nitrate reduction / N. Comisso // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – V. 25. – P. 91-93.
83. Casella I.G. Electrochemical reduction of NO_3^- and NO_2^- on a composite copper thallium electrode in alkaline solutions / I.G. Casella, M. Gatta // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – V. 568. – P. 183-188.
84. Интенсификация процесса восстановления нитрат-анионов на палладиевом мембранном электроде / О.А. Петрий [и др.] // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 253-256.
85. Кожевников А.В. Электронообменники / А.В. Кожевников. – Ленинград: Химия, 1972. 126 с.
86. Глазкова И.Н. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / И.Н. Глазкова, Л.П. Глухова. – Москва: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96 с.
87. Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов. – Минск: изд-во «Университетское», 1987. 270 с.
88. Подчайнова В.Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – Москва: Наука, 1990. 279 с.
89. Electroanalytical thin film electrodes based on a NafionTM – multi-walled carbon nanotube composite / Yu-C. Tsai // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – V. 6. P. 917.

90. Пустовая Л.Е. Боргидридный синтез Pt_xNi/C электрокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода / Л.Е. Пустовая, А.В. Гутерман, Л.Л. Высочина // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 9. – С. 1147-1152.
91. Majidi M.R. Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode / M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54, № 3. – P. 1119-1126.
92. Чайка М.Ю. Электрохимическая активность наноструктурной меди в ионообменной матрице: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет. 2008. 161 с.
93. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле / В.Н. Пак [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 17-21.
94. Synthesis of Ag/CNT hybrid nanoparticles and fabrication on their Nylon-6 polymer nanocomposite fibers for antimicrobial applications / V.K. Rangari [et al.] // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 095102 (11 p.).
95. Вашкялис А. Об использовании электрохимического окисления меди для определения величины ее поверхности / А. Вашкялис, Д. Кимтене // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 5. – С. 834 – 837.
96. Siegenthaler H. Voltammetric investigation of lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates / H. Siegenthaler, K. Juttner // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1984. – V. 163. – P. 327-343.
97. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек. – Москва: Мир, 1985. – 496 с.
98. Петрий О.А. Размерные эффекты в электрохимии / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330-344.
99. Дзисько В.А. Удельная активность металлических катализаторов / В.А. Дзисько // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, № 6. – С. 977-1005.
100. Grujicic D. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms / D. Grujicic, B. Pesic // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47, № 18. – P. 2901-2912.

101. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – Москва: Янус-К, 1997. – 384с.
102. Модифицирование медью углеродных сорбентов для восстановительной сорбции кислорода / Н.С. Булгакова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, № 1. – С. 153-161.
103. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – Москва: Изд-во Московского университета, 1972. – 246 с.
104. Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 5. – С. 438-470.
105. Электронная проводимость и потенциал модифицированной дисперсной медью сульфокатионообменной мембраны МК-40 / Е.В. Золотухина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 4. – С. 636-645.
106. Кинетика химического осаждения ультрадисперсной меди в сульфокатионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 10. – С. 1858-1863.
107. Эффекты перколяции в нанокompозитах металл-катионообменная мембрана / Е.В. Золотухина [и др.] // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433, № 2. – С. 202-205.
108. Формирование наноразмерных кластеров в ионообменной матрице / Кравченко Т.А. [и др.] // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433, № 1. – С. 55-58.
109. Новикова С.А. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра / С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 6. – С. 887-892.
110. Батунер Л. М. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. – Ленинград: Химия, 1968. – 1014 с.

111. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О.А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29. № 4. – С. 557-575.
112. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов / Дж. Андерсон. – Москва: Мир, 1978. – 485 с.
113. Грушевская С.Н. Анодное растворение Cu и Cu,Au-сплавов в условиях пассивации меди / С.Н. Грушевская, Т.А. Кузнецова, А.В. Введенский // Вестник ТГУ. – 1999. – Т. 4, № 2. – С. 177-178.
114. Электрохимически активная площадь поверхности нанодисперсной меди в ионообменной матрице / Булавина Е.В. [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1, № 1. – С. 60-65.
115. Vasilic R. Open circuit stability of underpotentially deposited Pb monolayer on Cu(111) / R. Vasilic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2005. – V. 580. – P. 203-212.
116. Norkus E. Changes of the Cu electrode real surface area during the process of electroless copper plating / E. Norkus, A. Vaskelis, I. Stalnioniene // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2000. – V. 4. – P. 337-341.
117. Square wave voltammetric detection of electroactive products resulting from electrochemical nitrate reduction in alkaline media / F.M. Cuibus [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2012. – V. 675. – P. 32 – 40.
118. Model Pd-based bimetallic supported catalysts for nitrate electroreduction / Pronkin S.N. [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – V. 265. – P. 141-147.
119. De D. Electroreduction of nitrate and nitrite ion on a platinum-group-metal catalyst-modified carbon fiber electrode / D. De, J.D. Englehardt, E.E. Kalu // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – V. 147, № 12. – P. 4573-4579.
120. Brett C.M.A. Electrochemistry: principles, methods and applications / C.M.A. Brett, A.M.O. Brett. – New York: Oxford University Press Inc., 1993. – 427 p.
121. Гороховская В.И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В.И. Гороховская, В.М. Гороховский. – Москва: Высшая школа, 1983. – 191 с.

122. M. C. P. M. da Cunha. Reaction pathways for reduction of nitrate ions on platinum, rhodium and platinum – rhodium alloy electrodes / M. C. P. M. da Cunha, J. P. I. De Souza, F. C. Nart // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, № 2. – P. 771-777.
123. Reyter D. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process / D. Reyter, D. Belangier, L. Roue // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 192. – P. 507-513.
124. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. Полярная графия, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска / З. Галюс. – Москва: Мир, 1974. – 552 с.
125. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов / Т.Н. Ростовщикова [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 47-60.
126. Физикохимия наноразмерных систем: учебно-методическое пособие для вузов / Т.А. Кравченко [и др.]. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2013. – 91 с.
127. Механизм электровосстановления нитрат-ионов на гибридном электроде нанодисперсная медь – мембрана МК-40 / М.Ю. Чайка [и др.] // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 234-239.
128. О роли морфологии углеродного носителя в формировании каталитического слоя твердополимерного топливного элемента / Н.В. Смирнова [и др.] // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50, № 9. – С. 999-1003.
129. Чайка М.Ю. Гибридные электродные материалы на основе ионообменной матрицы, содержащей наночастицы меди и углеродные волокна, для электровосстановления нитрат-ионов / М.Ю. Чайка, Е.В. Булавина, Т.А. Кравченко // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10, № 7-8. – С. 51-54.
130. Амперометрический наноструктурный электрод: патент на полезную модель 100 628 RU / Чайка М.Ю., Булавина Е.В., Кравченко Т.А.; ФГБОУ

ВПО ВГУ. – № 2010114392/2805, заявл. от 12.04.2010; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 35.

131. Paixao T.R.L.C. Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable in situ copper modified electrode / T.R.L.C. Paixao, J.L. Cardoso, M. Bertotti // *Electroanalysis*. – 2002. – V. 14, № 3. – P. 213-219.

132. Development of durable nitrate-selective membranes for all-solid state ISE and ISFET sensors based on photocurable compositions / A. Beltran [et al.] // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 186-191.

Автор выражает благодарность к.х.н., докторанту Чайке М.Ю. за помощь в постановке эксперимента и обсуждении экспериментальных результатов; Центру коллективного пользования научным оборудованием ВГУ за проведение комплекса физических исследований.