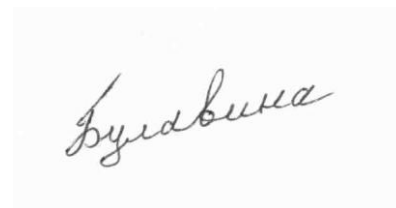


На правах рукописи



Булавина Екатерина Владимировна

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

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

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

Официальные оппоненты:

Гутерман Владимир Ефимович, доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», декан химического факультета

Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И.Платова», кафедра «Химические технологии», профессор

Ведущая организация: ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»

Защита состоится «10» декабря 2015 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394 006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «15» октября 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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/С(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/С(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 конференции 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 приведен обзор литературы по закономерностям формирования наноструктурного металла в полимерных матрицах различной природы, а также на компактных и дисперсных углеродных материалах. Рассмотрены способы химического синтеза частиц металла в таких системах, как перфто-

рированная сульфокатионообменная мембрана Nafion[®], смешанная с углеродным компонентом. Представлены основные механизмы электропроводности допированных полимеров. Описан процесс электровосстановления нитрат-ионов на компактных металлических электродах и на дисперсных металлах, осажденных на разные подложки. Обсуждаются изменения в механизме электровосстановления нитрат-ионов в зависимости от pH среды и материала катода.

В главе 2 описаны объекты и экспериментальные методы исследования. Объектами исследования являлись следующие электродные материалы: медь, электроосажденная на углеродную подложку (Cu/C) и химически осажденная на углеродные волокна (Cu/УВ), композит дисперсная медь/сульфокатионообменная мембрана МК-40 (Cu/МК-40), композит дисперсная медь/сульфокатионообменная перфторированная мембрана МФ-4СК/углеродный компонент (Cu/МФ-4СК/С), где в качестве углеродного компонента использовались углеродные волокна, углеродные нанотрубки, технический углерод.

Для электроосаждения меди на углеродную подложку использовали 0.01 М и 0.025 М растворы CuSO₄ с pH 1 и 3. Осаждение меди проводили при потенциалах $E = 0$ В и - 0.2 В (н.в.э.). Химическое осаждение меди на углеродные волокна, в мембрану МК-40 и композит МФ-4СК/С проводили путем их насыщения ионами Cu²⁺ в 6% растворе CuSO₄. Затем ионы меди восстанавливались до металлической меди в 6% растворе дитионита натрия Na₂S₂O₄ и 2.5% NaOH. При осаждении меди в мембрану МК-40 в качестве восстановителей также использовали гидразингидрат N₂H₄·H₂O и боргидрид натрия NaBH₄ в 2.5% NaOH.

Микроскопические исследования композитов выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6380LV и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМ-100 БР. Процентное содержание меди определяли энерго-дисперсионным анализом на анализаторе INCA Energy-250. Рентгенофазовые исследования (РФА) композита проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07. Фотографии рельефа поверхности композитов получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT (Россия).

Электрохимически активную площадь поверхности частиц меди в композитном электродном материале определяли методом электроосаждения ионов свинца при потенциале недонапряжения (UPD Pb) в 0.5 М растворе NaClO₄ с содержанием 0.002 М соли свинца Pb(ClO₄)₂. Электровосстановление нитрат-ионов исследовали в деаэрированном аргоне 0.1 М растворе NaOH с концентрацией нитрата натрия NaNO₃ 0.001–0.010 М. Вольтамперные кривые i - E были сняты со скоростью сканирования потенциала ν от 0.005 В/с до 0.1 В/с на потенциостате IPC Compact.

В главе 3 рассмотрены закономерности электрохимического и химического формирования меди в пористых ионообменных мембранах и на углеродных носителях. Электроосаждением меди на углеродную подложку получены Cu/C (стеклоуглерод) – электроды с содержанием металла до 30 мкг/см²

геометрической площади электрода. Зародышеобразование меди протекает по прогрессирующему механизму, для которого характерны одновременное появление зародышей и последующий рост уже сформированных. Размер частиц меди зависит от условий осаждения. Изменяя значения pH раствора, время осаждения, потенциал осаждения, можно получить частицы меди размером от 450 до 700 нм. Однако дисперсные частицы имеют высокую реакционную активность и нуждаются в стабилизации. В качестве носителей частиц металла для получения электродов с высокой площадью поверхности использовали ионообменные матрицы и дисперсные углеродные материалы с высокой электропроводностью.

Химическое осаждение меди в ионообменную мембрану МК-40 и тонкопленочный композит МФ-4СК/С позволяет добиться поверхностного и объемного распределения металла и ограничить рост его наночастиц. Поскольку мембрана МК-40 обладает только ионной проводимостью, для появления электронной проводимости необходимо, чтобы содержание меди со-

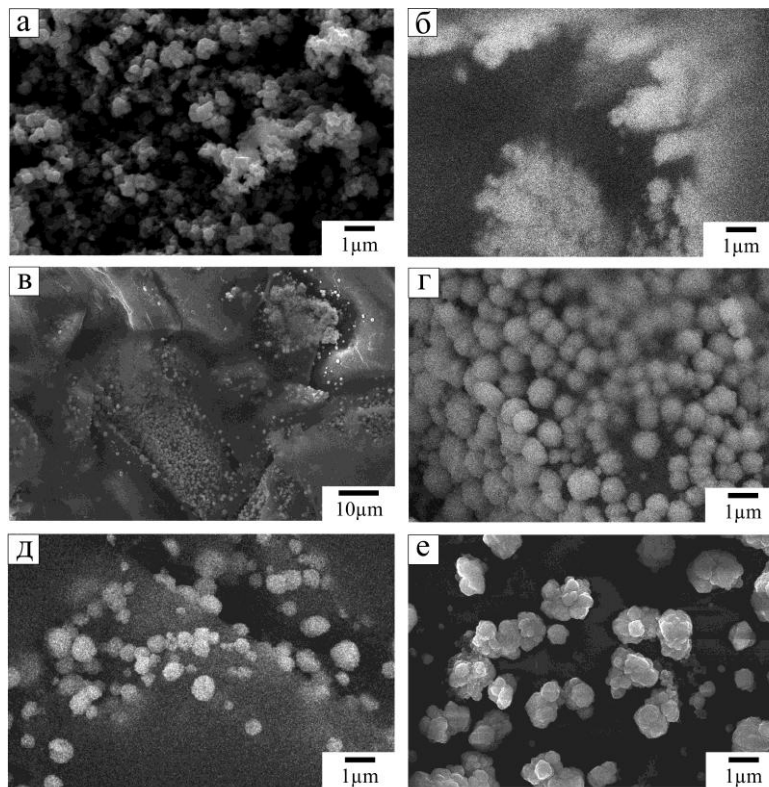


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности композитов Cu/МК-40. Восстановитель: *a* – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; *б* – NaBH_4 ; *в-е* – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Емкость по меди ε_{Cu} , ммоль/см³: *a* – 4.8; *б* – 6.1, *в,г* – 3.4; *д* – 1.1; *е* – 9.2.

составило 4.8 ммоль/см³ для образца, полученного с использованием дитионита натрия в качестве восстановителя ионов меди, и 9.2 ммоль/см³ – для образца, полученного гидразингидратом. Осаждение большого количества меди приводит к формированию агломератов частиц металла, обнаруживаемых СЭМ, со средним размером 300 – 1700 нм. Морфология осажденной меди определяется природой восстановителя (рис. 1). Под действием дитионита натрия образуются агломераты частиц меди размером до 1500 нм (рис 1*a*). Если восстановителем является боргидрид натрия, то образуется рыхлый осадок меди (рис. 1*б*). Медь распределена неравномерно, особенно ярко это

наблюдается для композитов, в которых в качестве восстановителя использовали гидразингидрат (рис. 1*в*). К тому же по мере увеличения содержания металла образуются агломераты, размер которых может составлять 900 – 1700 нм (рис. 1*г-е*). Данные АСМ подтверждают результаты СЭМ. Большой по

высоте рельеф имеет композит, в который медь осаждена дитионитом натрия и гидразингидратом. Композит с частицами меди, полученными боргидридом натрия, имеет наименьшую высоту рельефа.

Для снижения концентрации меди в ионообменной мембране с целью предотвращения образования больших агломератов частиц и сохранения высокой электропроводимости полимер допировали дисперсными углеродными материалами. Использование композитов на основе ионообменной мембраны МФ-4СК и углеродного компонента позволяет ввести малые количества металла (до 4 % по массе) и избежать его агрегации. СЭМ не позволяет установить наличие частиц меди в данных композитах (рис. 2). Размер частиц меди в среднем составляет 20-30 нм на поверхности по данным РФА и до 5 нм в порах композита по результатам ПЭМ.

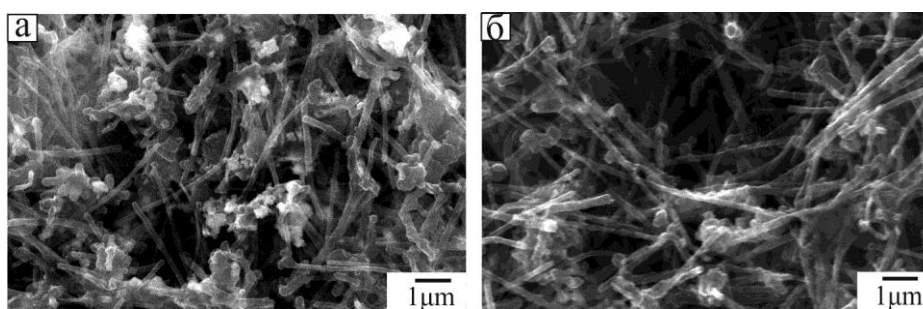


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ поверхности Cu/УВ (а) и Cu/МФ-4СК/УВ (б).

Развитая электрохимически активная площадь поверхности меди в композитах формируется за счет пористой ионообменной мембраны и углеродного компонента, для которых характерна высокая удельная площадь поверхности. Определенные методом осаждения ионов свинца в области недонапряжения (UPD) значения площадей поверхности представлены в табл. 1. Расчет площади меди выполнен с поправкой на адсорбцию свинца на углеродных волокнах.

Значения площадей поверхности меди, полученные методом РФА и UPD для Cu/УВ-электродов, хорошо согласуются между собой. Можно предположить, что вся медь, осажденная на углеродные волокна, является электрохимически активной. В случае с композитом Cu/МФ-4СК/УВ возникает неравнодоступность поверхности меди для осаждения свинца, поскольку частицы меди находятся не только на поверхности, но и в порах ионообменной мембраны. Значения площадей поверхности меди S_{UPD} оказываются ниже $S_{РФА}$. Тем не менее, удельная поверхность таких композитов выше в 3 раза, чем удельная поверхность Cu/МК-40, которая составляет $1.0 \pm 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1

Электрохимически активная площадь $S_{\text{эx}}$ поверхности меди в Cu/УВ-электродах и Cu/МФ-4СК/УВ-композитах. $S_{\text{геом}}$ – геометрическая площадь поверхности электрода (0.28 см^2)

Композит	Содержание меди ω , масс. %	Содержание меди m_{Cu} , мкг/см ²	Площадь поверхности меди			Фактор шероховатости $f = \frac{S_{\text{UPD}}}{S_{\text{геом}}}$
			$S_{\text{PФА}}$, см ²	S_{UPD} , см ²	S_{UPD} , м ² /г	
Cu/УВ	2.1	30	1.16±0.24	2.76±0.25	33.2±3.0	9.9±0.3
	4.8	103	3.30±0.27	3.65±0.32	12.7±1.1	13.1±0.3
	7.4	212	6.80±0.31	6.51±0.65	11.0±1.1	23.3±0.7
	8.5	223	7.41±0.25	8.70±0.94	13.9±1.5	31.0±0.9
Cu/МФ-4СК/УВ	0.3	30	1.14±0.20	0.19±0.01	2.3±0.1	0.67±0.01
	0.3	32	1.26±0.25	0.28±0.02	3.1±0.2	1.00±0.02
	0.6	90	3.65±0.35	0.78±0.03	3.1±0.1	2.79±0.03
	1.2	263	10.63±0.15	2.50±0.15	3.4±0.2	8.93±0.15

В главе 4 исследован процесс электровосстановления нитрат-ионов на компактном медном электроде, Cu/C-электродах, полученных при электро-

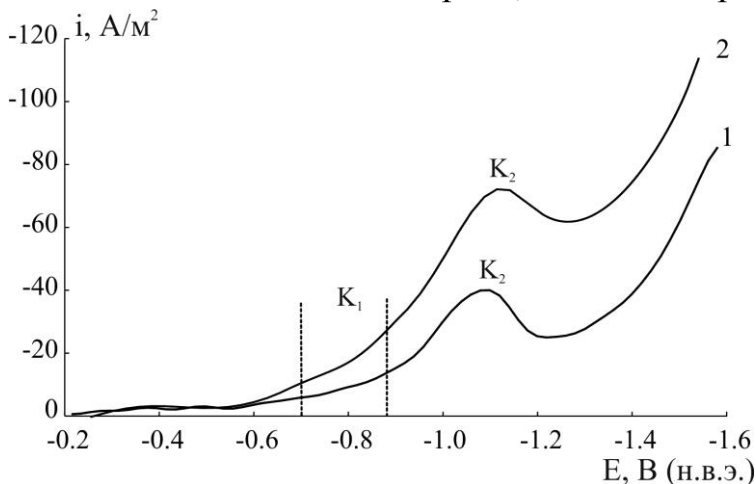


Рис. 3. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов в растворе $0.1 \text{ M NaOH} + 0.01 \text{ M NaNO}_3$ с разверткой потенциала $\nu = 0.02 \text{ В/с}$ на электродах Cu/C (1) и Cu/УВ (2) с $m_{\text{Cu}} = 30 \text{ мкг/см}^2$.

осаждении частиц меди на углеродную подложку, и Cu/УВ-электродах с химически осажденными частицами меди. На вольтамперных кривых плотность тока i - потенциал E электровосстановления нитрат-ионов на Cu/C-электродах можно выделить область потенциалов K_1 ($E \approx -0.7 - -0.9 \text{ В}$) и пик тока K_2 ($E = -1.1 \text{ В}$) (рис. 3).

Количество электронов, участвующих в реакции, соответствующей потенциалу пика K_2 , на Cu/C-электродах равно 4 (табл. 2).

Значения X_ν -критерия равны $0.36 - 0.45$. Пик K_2 с увеличением скорости развертки потенциала сдвигается в более отрицательную сторону, что свидетельствует о необратимости электрохимической стадии, соответствующей пику K_2 . Поскольку наблюдается линейная зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода, имеются и диффузионные ог-

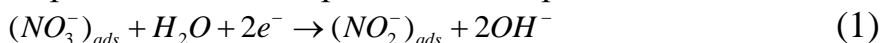
раничения. В целом реакция протекает в диффузионно-кинетическом режиме.

Таблица 2

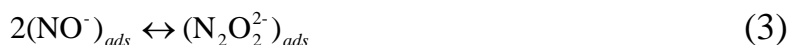
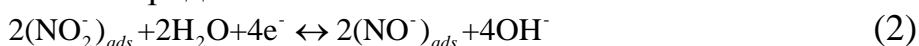
Количество электронов n и X_v -критерий реакции электровосстановления нитрат-ионов, соответствующие потенциалу $E = -1.1$ В, на Cu/C-электродах с разным содержанием электроосажденной меди m_{Cu}

Содержание меди m_{Cu} , мкг/см ²	Количество электронов n ($E = -1.1$ В)	X_v -критерий
8	4 (3.6±0.1)	0.34±0.02
9	4 (4.3±0.2)	0.36±0.02
30	4 (4.4±0.3)	0.45±0.01

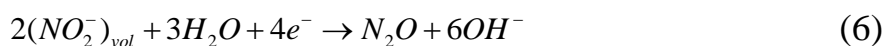
На компактной меди при $E = -1.1$ В также было найдено 4 электрона. С целью определения природы продуктов реакции проведен электролиз раствора 0.1 М NaOH + 0.1 М NaNO₃ при потенциале пика K₂ с последующей идентификацией его состава методом ИК-спектроскопии. Область 1349–1383 см⁻¹ соответствует области колебаний связи N–O, области колебаний связи N–H обнаружено не было. Можно предположить, что электровосстановление нитрат-ионов на Cu/C-электродах выглядит следующим образом. Первоначально протекает адсорбция¹ нитрат-ионов из объема раствора на поверхность электрода, в области потенциалов $E \approx -0.7 - -0.9$ В (область K₁) происходит восстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов по реакции



Дальнейшее превращение нитрит-ионов при $E = -1.1$ В (пик K₂) возможно по реакции на поверхности электрода



или в объеме раствора

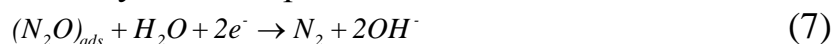


В целом реакция протекает с участием 6 электронов и образованием N₂O. Самым эффективным из Cu/C-электродов является электрод с 9 мкг/см² меди, поскольку на данном электроде удельная скорость электровосстановления нитрат-ионов максимальна (рис. 4).

Вольтамперные кривые электровосстановления нитрат-ионов на электродах Cu/УВ также имеют область потенциалов K₁ ($E \approx -0.7 - -0.9$ В) и пик K₂ ($E = -1.1$ В) (рис. 3). На Cu/УВ-электроде с содержанием меди 21 мкг/см² реакция протекает так же, как и на Cu/C-электроде с содержанием меди 30 мкг/см², с участием 6 электронов и образованием N₂O. С увеличением меди в

¹ G.B. Badea // J. Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54. – P. 996-1001

Cu/УВ-электродах в суммарной реакции принимают участие 8 электронов, и из N_2O образуется N_2 . С учетом стадий (1) – (4) реакция образования азота на Cu/УВ-электродах выглядит следующим образом:



Для электродов Cu/УВ с содержанием меди 21-30 мкг/см² значения тафелевских наклонов близки к значениям, полученным на углеродных волокнах без меди. С увеличением содержания меди тафелевские наклоны возрастают и имеют значения, более свойственные для замедленной стадии переноса заряда, которая может быть осложнена адсорбцией. В этом случае лимитирующей стадией оказывается образование $(NO_2^-)_{ads}$. Значения критерия

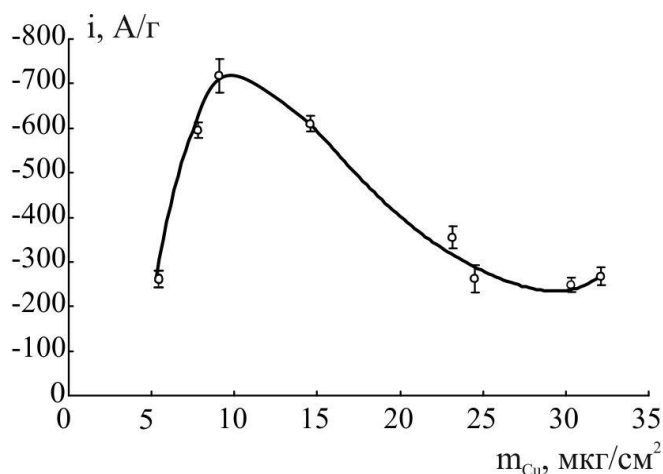


Рис. 4. Зависимость удельного тока (в расчете на массу меди) электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH+0.01 М NaNO₃ при потенциале $E = -1.1$ В на Cu/С-электродах от количества электроосажденной меди.

X_v (при $E = -1.1$ В) близки к 0.5 (табл. 3). Для Cu/УВ-электродов зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода не является линейной, следовательно, реакция протекает в режиме смешанной кинетики.

Таблица 3

Количество электронов n , X_v -критерий и тафелевские наклоны b реакции электровосстановления нитрат-ионов на Cu/УВ -электродах с разным содержанием меди m_{Cu}

Содержание меди m_{Cu} , мкг/см ²	Количество электронов n ($E = -1.1$ В)	X_v -критерий ($E = -1.1$ В)	Тафелевский наклон b , В ($E = -0.6$ В - -0.8 В)
21	4 (4.2±0.2)	0.42±0.03	0.061±0.011
30	4 (4.2±0.2)	0.46±0.02	0.071±0.007
212	6 (6.2±0.2)	0.42±0.01	0.173±0.019
223	6 (6.3±0.3)	0.59±0.03	0.149±0.010

Массовая активность электродов Cu/УВ и удельная поверхность меди уменьшаются с увеличением содержания меди (рис. 5а). Специфическая активность, рассчитанная на электрохимическую площадь поверхности, практически не зависит от содержания меди в Cu/УВ-электродах (рис. 5б). В реакции в основном участвует поверхность электрода.

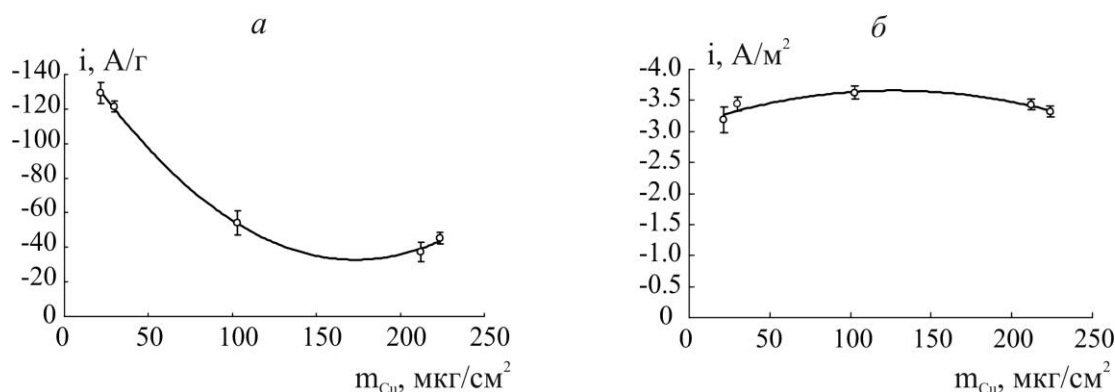


Рис. 5. Зависимость удельного тока реакции в расчете на массу меди (а) и на истинную площадь поверхности меди (б) электровосстановления нитрат-ионов в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ при потенциале $E = -1.1$ В от количества металла в Cu/УВ-электродах.

В главе 5 исследован процесс электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40 и Cu/МФ-4СК/С, в которых медь сформирована путем химического осаждения.

Для исследования реакции электровосстановления нитрат-ионов на электродах Cu/МК-40 были выбраны образцы, обладающие электронной проводимостью, с содержанием меди 4.8 ммоль/см³. Как и на других электродных материалах, вольтамперные кривые, полученные на композите Cu/МК-40, характеризуются наличием двух областей потенциалов (рис. 6). В

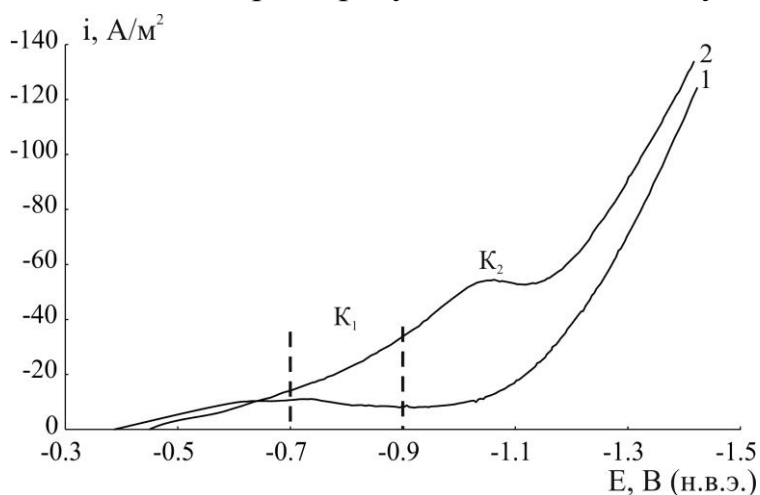


Рис. 6. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МК-40 (40 масс.%) в 0.1 М растворе NaOH (1) и в растворе 0.1 М NaOH + 0.01 М NaNO₃ (2) со скоростью развертки потенциала $v = 0.02$ В/с.

области потенциалов K_1 при $E = -0.7 - -0.9$ В образуются нитрит-ионы NO₂ по реакции (2). При $E = -1.1$ В образуется пик K_2 , соответствующий восстановлению NO₂⁻. Количество электронов, рассчитанных при $E = -1.1$ В, равно 6. На основании значений количества электронов и данных ИК-спектроскопии по анализу продуктов реакции, можно предположить, что электровосстановление нитрат-ионов NO₃⁻ на композите протекает с участие 8 электронов по реакциям (1) – (4), (7).

При электровосстановлении нитрат-ионов на композитах Cu/МК-40, в которых медь сформирована гидразингидратом ($\epsilon_{Cu} = 9.18$ ммоль/см³) или боргидридом натрия ($\epsilon_{Cu} = 6.10$ ммоль/см³), при потенциале $E = -1.1$ В пика не наблюдается. Такое поведение композитов может быть связано с недостаточной поверхностной проводи-

мостью. В случае композита Cu/МК-40, в который медь осаждена дитионитом натрия, на поверхности образуется единый фронт осажденного металла. При использовании гидразингидрата и боргидрида натрия образуются отдельные частицы или скопления частиц меди, разделенные между собой инертным полимером. В процессе осаждения меди этими восстановителями протекала бурная реакция с интенсивным выделением газа, который препятствовал формированию металла на поверхности².

Для исследования реакции электровосстановления нитрат-ионов на электродных материалах с малым содержанием меди были получены композиты на основе ионообменной перфторированной мембраны и углеродного компонента, в качестве которого выступали углеродные волокна, нанотрубки или технический углерод. Адсорбционные и каталитические свойства композита могут зависеть от углеродного компонента. Композиты Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ проявляют слабую активность по отношению к реакции электровосстановления нитрат-ионов (рис. 7). Технический углерод состоит из аморфного углерода, имеет развитую поверхность ($S_{уд} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$) и обладает значительными адсорбционными свойствами. Определенный при $E = -1.1 \text{ В}$ X_v -критерий составляет величину, равную 0.73, что указывает на адсорбционные осложнения электродного процесса, вследствие чего и про-

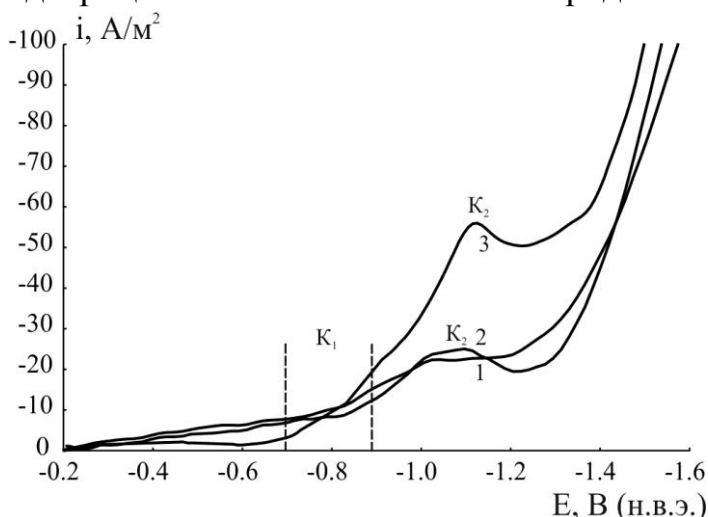


Рис. 7. Вольтамперные кривые i - E электровосстановления нитрат-ионов в растворе $0.1 \text{ М NaOH} + 0.01 \text{ М NaNO}_3$ с разверткой потенциала $v = 0.02 \text{ В/с}$ на композитах: 1 - Cu/МФ-4СК/УНТ ($m_{Cu} = 256 \text{ мкг/см}^2$), 2 - Cu/МФ-4СК/ТУ ($m_{Cu} = 244 \text{ мкг/см}^2$), 3 - Cu/МФ-4СК/УВ ($m_{Cu} = 263 \text{ мкг/см}^2$).

является низкая каталитическая активность Cu/МФ-4СК/ТУ. На 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 выше. Это может быть связано с меньшей удельной площадью поверхности углеродных нанотрубок ($S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с техническим углеродом и со структурой углеродных нанотрубок, состоящих из плоскостей кристаллического графита. Таким образом, определяющий вклад в электровосстановление нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УНТ и Cu/МФ-4СК/ТУ

вносит адсорбция интермедиатов и/или продуктов реакции на их поверхности.

² Кравченко Т.А. [и др.] // Доклады Академии наук. – 2010. Т. 433, № 1. – С. 55-58.

В отличие от композитов на основе ТУ и УНТ электровосстановление нитрат-ионов на композитах с УВ протекает по общим закономерностям, характерным для медьсодержащих катализаторов, исследованных выше. Вольтамперная кривая имеет область потенциалов K_1 , в которой образуются нитрит-ионы, и пик K_2 (рис. 7). Тафелевские наклоны, определенные в области потенциалов $-0.6 - -0.8$ В, представлены в таблице 4. При содержании меди в композите в количестве 263 мкг/см^2 реакция протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, зависимость тока пика от корня квадратного из скорости вращения электрода не линейна. Число электронов, рассчитанных для пика K_2 композита с содержанием меди $m_{Cu} = 263 \text{ мкг/см}^2$, равно 6. Можно предположить, что электровосстановление будет протекать по реакциям (1) – (4), (7).

Таблица 4

Количество электронов n , X_v -критерий и тафелевские наклоны b реакции электровосстановления нитрат-ионов на композитах Cu/МФ-4СК/УВ с разным содержанием меди m_{Cu}

Содержание меди в композите m_{Cu} , мкг/см ²	Количество электронов n (E = -1.1 В)	X_v -критерий	Тафелевский наклон b , В
30	–	–	0.050 ± 0.005
32	–	–	0.055 ± 0.009
90	3 (2.9 ± 0.3)	0.39 ± 0.02	0.061 ± 0.010
263	6 (5.7 ± 0.2)	0.52 ± 0.02	0.143 ± 0.015

Из рис. 8а видно, что с увеличением содержания меди в композите удельный ток возрастает и при достижении количества меди 90 мкг/см^2 практически не меняется, что характерно и для тока, нормированного на истинную площадь поверхности (рис. 8б). Скорее всего, такая зависимость может быть связана с тем, что удельная поверхность перестает меняться с увеличением количества меди в композитах. Поскольку размер частиц меди с увеличением её количества изменяется незначительно, наблюдаемые изменения истинной плотности тока от содержания меди не связаны с размерным эффектом.

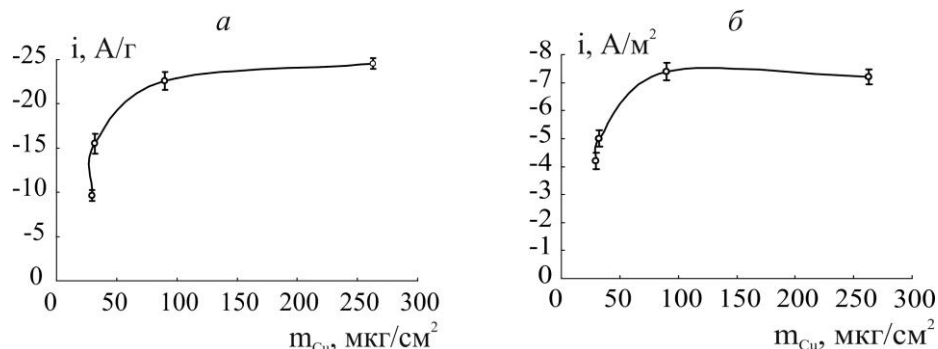


Рис. 8. Зависимость удельного тока реакции в расчете на массу меди (а) и на истинную площадь меди (б) электровосстановления нитрат-ионов в растворе $0.1 \text{ М NaOH} + 0.01 \text{ М NaNO}_3$ при потенциале $E = -1.1$ В от количества меди в Cu/МФ-4СК/УВ.

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. 9). Скорость реакции (в расчете на электрохимически активную поверхность) на композите Cu/МФ-4СК/УВ в 2 раза, чем на Cu/УВ-электродах.

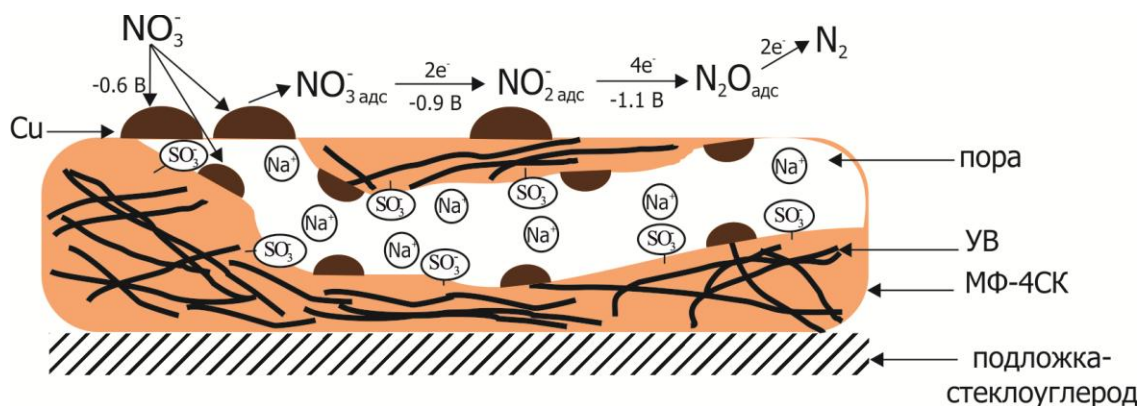


Рис.9. Схема электровосстановления нитрат-ионов на композите Cu/МФ-4СК/УВ

ВЫВОДЫ

1. Электрохимическим осаждением на углеродную подложку получены дисперсные частицы меди размером от 450 до 700 нм в зависимости от рН 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, состоящие 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 N₂O. 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 электровос-

становлении 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Формирование наноразмерных кластеров меди в ионообменной матрице / Т.А. Кравченко, М.Ю. Чайка, **Е.В. Булавина**, А.В. Глотов, А.Б. Ярославцев // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 433, № 1. – С. 55-58.

2. Электрохимически активная площадь поверхности нанодисперсной меди в ионообменной матрице / **Е.В. Булавина**, М.Ю. Чайка, А.С. Соляникова, Т.А. Кравченко // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1, № 1. – С. 60-65.

3. Механизм электровосстановления нитрат-ионов на гибридном электроде нанодисперсная медь – мембрана МК-40 / М.Ю. Чайка, **Е.В. Булавина**, А.С. Соляникова, Т.А. Кравченко, П.В. Середин // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 234-239.

4. 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.

5. Патент на полезную модель РФ 100 628 U1. Амперометрический наноструктурный электрод / Чайка М.Ю., **Булавина Е.В.**, Кравченко Т.А. 2010.

6. Electrochemical activity of nanostructured copper into ion-exchange matrix / M.Yu. Chayka, **E.V. Bulavina**, A.S. Solianikova, T.A. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes»: conference proceeding. – Krasnodar, 7-12 June 2010. – P. 30-32.

7. Электрокаталитическая активность нанокompозитов медь-ионообменник / **Е.В. Булавина**, А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, Т.А. Крав-

ченко // 5 Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)»: материалы конференции. – Воронеж, 3-8 октября 2010. – Т. 1. – С. 25-28.

8. Chayka M.Yu. Electroreduction of nitrate on nanostructured copper into ion-exchange membrane / M.Yu. Chayka, **E.V. Bulavina**, T.A. Kravchenko // 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century». – Moscow, 24-29 October 2010. – P. 200.

9. Electrocatalytical properties of hybrid electrode materials on the basis of ion-exchange matrixes / **E.V. Bulavina**, M.Yu. Chayka, V.V. Novikova, S.P. Starodubova, A.S. Solianikova, T.A. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes»: conference proceeding. – Krasnodar, 6 – 11 June 2011. – P. 32-34.

10. Создание медных мембранных катализаторов для электровосстановления нитрат-ионов / **Е.В. Булавина**, М.Ю. Чайка, А.С. Соляникова, Т.А. Кравченко // XIII Международная конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» («ИОНИТЫ»-2011): материалы конференции. – Воронеж, 16-22 октября 2011. – С. 241-243.

11. Электрокаталитическая активность гибридных электродных материалов на основе ионообменной матрицы в реакции электровосстановления нитрат-ионов / **Е.В. Булавина**, М.Ю. Чайка, А.С. Соляникова, Т.А. Кравченко // 6 Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием («Менделеев-2012»): материалы конференции. – Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012. – С. 200-202.

12. **Булавина Е.В.** Электровосстановление нитрат-ионов на композитных электродных материалах / **Е.В. Булавина** // Материалы 19 Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2012» (Москва, 9-13 апреля 2012)/Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2012.

13. Electrocatalysts based on an ion-exchange membrane for electrochemical applications / E.V. Zolotukhina, M.Yu. Chayka, **E.V. Bulavina**, T.A. Kravchenko // 10th International Symposium «Systems with fast ionic transport»: conference proceeding. – Chernogolovka, 1-4 July 2012. –P.120.

14. **Bulavina E.V.** Nitrate electroreduction on composite electrodes nanostructured copper/ ion-exchange membrane MF-4SC/carbon / **E.V. Bulavina**, M.Yu. Chayka, T.A. Kravchenko // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes»: conference proceeding. – Krasnodar, 2 – 7 June 2014. – P. 48-50.

15. **Булавина Е.В.** Электровосстановление нитрат-ионов на композитах, состоящих из дисперсной меди, углеродных волокон и ионообменной мембраны МФ-4СК / **Е.В. Булавина** // Материалы 21 Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014» (Москва, 7-11 апреля 2014)/Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2014.

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.