

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

На правах рукописи



**Полянский Лев Николаевич**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ  
НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ИОНООБМЕННЫХ МАТРИЦАХ  
В ПРОЦЕССАХ РЕДОКС-СОРБЦИИ**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

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

Воронеж – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	17
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКОХИМИИ МЕТАЛЛ- ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ .....	17
1.1. Наночастицы и наноконпозиты. Размерные эффекты .....	17
1.1.1. Основные классы металл-ионообменных наноконпозитов .....	23
1.1.2. Общие принципы синтеза. Физико-химические параметры и структура наноконпозитов металл-ионообменник .....	26
1.1.3. Механизм химического осаждения металла в ионообменную матрицу и перколяционные эффекты .....	29
1.2. Редокс-сорбция на металл-ионообменных наноконпозитах .....	32
1.2.1. Термодинамика восстановления кислорода .....	32
1.2.2. Макрокинетика редокс-сорбции .....	34
1.2.3. Динамика редокс-сорбции .....	39
1.3. Редокс-сорбция на металл-ионообменных наноконпозитах при электрохимической поляризации .....	40
1.3.1. Макрокинетика редокс-сорбции при электрохимической поляризации наноконпозитов .....	40
1.3.2. Динамика редокс-сорбции при электрохимической поляризации наноконпозитов .....	49
1.4. Практическое удаление примесей ионов тяжелых металлов и растворенного кислорода из водных сред .....	51
1.5. Заключение .....	55
ГЛАВА 2 .....	57
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОСТРУКТУР .....	57
2.1. Исследуемые наноконпозиты металл (Cu, Bi, Ni, Ag)-ионообменник .....	57
2.2. Физико-химические принципы и технология получения наноконпозитов .....	59
2.3. Определение редокс-емкости и структуры наноконпозитов .....	68
2.4. Методы исследования кинетики и динамики редокс-процессов .....	75
2.5. Химическая активность наноконпозитов .....	79
2.5.1. Скорость поглощения растворенного в воде кислорода .....	79
2.5.2. Кооперативные взаимодействия и эффект перколяции в кинетике редокс сорбции .....	93
2.6. Динамика редокс-сорбции кислорода .....	97
2.6.1. Динамические выходные кривые .....	97
2.6.2. Эффект перколяции в динамике редокс-сорбции .....	100
2.7. Выводы .....	104
ГЛАВА 3 .....	106
МАКРОКИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ .....	106

3.1. Теоретическое описание макрокинетики редокс-сорбции .....	106
3.1.1. Физико-химическая модель процесса .....	106
3.1.2. Математическая постановка задачи. Плоские мембраны .....	109
3.1.3. Аналитическое решение задачи .....	113
3.1.4. Анализ кинетической модели.....	116
3.1.5. Цилиндрические волокна.....	121
3.1.6. Сферические зерна.....	125
3.2. Сопоставление теории и эксперимента .....	128
3.2.1. Численное решение обратной кинетической задачи .....	128
3.2.2. Сопоставление теории и эксперимента по кинетике редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды .....	129
3.3. Критерий Био и механизм редокс-сорбции кислорода.....	136
3.4. Выводы.....	139
ГЛАВА 4.....	141
ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК.....	141
4.1. Теоретическое описание динамики редокс-сорбции .....	141
4.2. Сопоставление теории и эксперимента по динамике редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды наноккомпозитом.....	143
4.2.1. Методика эксперимента.....	143
4.2.2. Кинетика редокс-сорбции в тонком зернистом слое .....	144
4.2.3. Динамика редокс-сорбции молекулярного кислорода .....	147
из воды на зернистом слое.....	147
4.3. Анализ динамической модели. Роль внешнедиффузионных ограничений.....	150
4.4. Выводы.....	155
ГЛАВА 5.....	156
МАКРОКИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ .....	156
5.1. Теоретическое описание макрокинетики редокс-сорбции при электрохимической поляризации наноккомпозитов.....	156
5.1.1. Физико-химическая модель процесса .....	156
5.1.2. Математическая постановка задачи.....	160
5.1.3. Решение многоточечной краевой задачи .....	167
5.1.4. Анализ результатов компьютерного эксперимента.....	173
5.2. Экспериментальные исследования макрокинетики редокс-сорбции кислорода при электрохимической поляризации наноккомпозита.....	178
5.2.1. Стадия переноса заряда. Ток обмена кислородной реакции.....	178
5.2.2. Стадия внешней диффузии .....	193
5.3. Выводы.....	217
ГЛАВА 6.....	220
ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ .....	220

6.1. Редокс-сорбция кислорода на катодно поляризуемом тонком зернистом слое .....	220
6.2. Распределение тока вдоль зернистого слоя .....	226
6.3. Теоретический расчет динамики редокс-сорбции при электрохимической поляризации наноконпозитов.....	235
6.4. Динамика редокс-сорбции на катодно поляризуемом зернистом слое.....	243
6.5. Динамика редокс-сорбция кислорода на катодно поляризуемом многоступенчатом зернистом слое .....	254
6.6. Выводы.....	268
ГЛАВА 7.....	270
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ИОНООБМЕННИКАХ И ГЛУБОКОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ.....	270
7.1. Селективная редокс-сорбция меди ионообменниками.....	270
7.2. Концентрирование никеля ионообменниками .....	275
7.3. Сорбционно-химическая технология глубокого обескислороживания воды в замкнутых системах .....	282
7.3.1 Устройство для замкнутого водного контура.....	283
7.3.2. Теоретический расчет.....	285
7.3.3. Производственные испытания .....	286
7.4. Сорбционно-электрохимическая технология глубокого обескислороживания воды в открытых системах .....	290
7.4.1. Прогнозирование условий эффективной редокс-сорбции .....	290
7.4.2. Устройство для открытой проточной водной системы .....	297
7.4.3. Теоретический расчет.....	299
7.5. Выводы.....	300
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	302
ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ .....	302
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	305
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	308
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	357

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $Bi$  – диффузионный параметр Био;
- $c$  – концентрация вещества в растворе (М, мг/л);
- $c_0$  – начальная концентрация вещества (М);
- $c_i$  – концентрация вещества в  $i$ -м диффузионном слое (М);
- $c'_i$  – концентрация вещества в  $i$ -ом реакционном слое (М);
- $c_s$  – концентрация вещества в растворе возле поверхности сорбента (М);
- $\bar{c}_s$  – концентрация вещества во внутреннем растворе возле поверхности сорбента (М);
- $C$  – безразмерная концентрация,  $C=c/c_0$ ;
- $D$  – коэффициент диффузии вещества в растворе (м<sup>2</sup>/с);
- $\bar{D}$  – коэффициент диффузии вещества в сорбенте (м<sup>2</sup>/с);
- $D_\ell$  – коэффициент продольной диффузии (м<sup>2</sup>/с);
- $D_i$  – коэффициент диффузии вещества в  $i$ -м диффузионном слое (м<sup>2</sup>/с);
- $D'_i$  – коэффициент диффузии вещества в  $i$ -реакционном слое (м<sup>2</sup>/с);
- $d$  – полутолщина мембраны (м);
- $d_{ij}$  – безразмерный кинетический комплекс,  $d_{ij} = D_i/(k_j\delta'_j d)$ ,  $d_{ij} = D_i/(k_j\delta'_j R_0)$ ;
- $d_e$  – эквивалентный диаметр зерна (м);
- $E$  – электродный потенциал (В);
- $F$  – постоянная Фарадея;
- $I$  – сила тока (А);
- $I(\Delta c)$  – сила тока, соответствующая количеству восстановленного окислителя (А);
- $I_x$  – ток химического окисления металла (А);
- $I_{lim}$  – сила предельного тока (А);
- $i$  – плотность тока (А/м<sup>2</sup>);
- $i_{lim}$  – плотность предельного тока (А/м<sup>2</sup>);
- $i_{lim,d}$  – плотность предельного диффузионного тока (А/м<sup>2</sup>);
- $I_0, K_0$  – модифицированные функции Бесселя;
- $J_i$  – поток вещества (моль/с);
- $j$  – плотность потока вещества в растворе (моль/(м<sup>2</sup>·с));
- $j_i$  – плотность потока вещества в  $i$ -м диффузионном слое (моль/(м<sup>2</sup>·с));
- $j'_i$  – плотность потока вещества в  $i$ -реакционном слое (моль/(м<sup>2</sup>·с));
- $k_i, k_j$  – константы скорости  $i, j$ -стадий реакции (с<sup>-1</sup>);
- $L$  – длина стационарного редокс-фронта, высота многоступенчатого зернистого слоя нанокompозита (м);
- $\ell$  – высота зернистого слоя нанокompозита (м);
- $N$  – количество экспериментальных точек;
- $P$  – критерий оценки вкладов диффузионных сопротивлений в кинетике;
- $P^*$  – критерий оценки вкладов диффузионных сопротивлений в динамике;

$R$  – омическое сопротивление, радиальная координата (м);  
 $R_0$  – радиус цилиндрического волокна или сферического зерна (м);  
 $Re_e$  – эквивалентное число Рейнольдса;  
 $S$  – площадь сечения зернистого слоя нанокompозита (м<sup>2</sup>);  
 $Sc$  – число Шмидта;  
 $T$  – безразмерное время,  $T = ut/\ell$ ;  
 $t$  – время (с, час);  
 $t^*$  – время полной сорбции (с);  
 $x, y$  – координаты (м);  
 $Y$  – безразмерная координата,  $Y = y/\ell$ ;  
 $u$  – скорость потока раствора (м/с, м/ч);  
 $u_e$  – эквивалентная скорость потока раствора (м/с, м/ч);  
 $\alpha$  – степень редокс-сорбции;  
 $\alpha_i$  – кинетический параметр,  $\alpha_i = (k_i/D_i)^{1/2}$  (м);  
 $\beta$  – коэффициент внешнего массопереноса,  $\beta = D/\delta(1 + \delta/r_0)$ ;  
 $\gamma$  – коэффициент Генри;  
 $\delta$  – толщина диффузионного слоя в растворе (м),  $\delta' = \delta/(1 + \delta/R_0)$ ;  
 $\delta_i$  – толщина слоя  $i$ -продукта (м);  
 $\delta'_i$  – толщина  $i$ -реакционного слоя (м);  
 $\Delta_i$  – безразмерная толщина слоя продукта;  
 $\lambda_{ij}$  – кинетический комплекс,  $\lambda_{ij} = D_i/(k_j R_0^2)$ ;  
 $\xi_i$  – безразмерная координата  $i$ -стадии реакции,  $\xi_i = x_i/d$ ,  $\xi_i = R_i/R_0$ ;  
 $\xi_i^*$  – безразмерная координата  $i$ -стадии реакции при  $\tau^*$ ;  
 $\chi$  – доля зерен в объеме колонки;  
 $\tau$  – безразмерное время,  $\tau = 2D_2\gamma c_0 t/(d^2\varepsilon)$ ,  $\tau = 2D_2\gamma c_0 t/(R_0^2\varepsilon)$ ;  
 $\tau^*$  – безразмерное время образования промежуточного продукта реакции;  
 $\tau^{**}$  – безразмерное время полной сорбции;  
 $\varepsilon$  – редокс-емкость сорбента (мэкв/см<sup>3</sup>);  
 $V$  – вязкость среды, стехиометрический коэффициент;  
 $z$  – количество участвующих в реакции электронов.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность научной проблемы.** Повышенный интерес в современной химии вызывают системы, обладающие избыточной энергией за счет наномасштабного размера реакционноспособных частиц. Фундаментальная научная проблема, на решение задач которой направлена настоящая работа, состоит в формировании физико-химических основ создания и стабилизации наночастиц металлов в полимерных матрицах для применения в качестве химически и электрохимически активных материалов.

Особого внимания заслуживают металл-ионообменные наноконпозиты (НК). Вследствие равномерности распределения наночастиц металла по порам, высокой емкости по металлу и противоионам полимерной матрицы НК являются энергонасыщенными материалами. Одно из немаловажных достоинств состоит в их бифункциональности. Наночастицы металлического компонента сохраняют свою химическую активность в поровом пространстве ионообменной матрицы, а поры способны выполнять транспортные и сорбционные функции за счет своей канальной системы и наличия фиксированных на поверхности пор заряженных центров, являющихся источником и стоком ионных участников реакции.

Металл-ионообменные наноконпозиты оказались прекрасными сорбентами с окислительно-восстановительной функцией (Mills, Dickinson, 1949, А.В. Кожевников, И.В. Вольф, 1959). Сорбция веществ окислительно-восстановительного действия, как правило, сопровождается реакцией между сорбатом и наночастицами металла. Такой сорбционный процесс является не просто массообменным (разделительным), а реакционно-массообменным. Наряду с молекулами и ионами в редокс-реакции принимают участие электроны, поэтому обычно она многостадийна. Наконец, протекание реакции на наноконпозитах металл-ионообменник делает ее размернозависимой по металлу.

Физико-химические представления о металл-ионообменных наноконпозитах, процессах их получения и поведении в химических системах с учетом всего комплекса свойств как бифункциональных структур только начинают формироваться.

**Степень разработанности темы исследования.** До настоящего времени открытыми остаются вопросы о структурных особенностях НК. В связи с возможностью многократного осаждения металла в ионообменные матрицы вероятно допустить структурные изменения, связанные с проявлением индивидуальных и коллективных свойств наночастиц металла. Для процессов на таких материалах важным представляется не только первичный размерный эффект индивидуальных малых частиц, но и вторичный размерный эффект коллективного взаимодействия электронно-связанных металлических частиц. Для бифункциональных материалов принципиально важным является вопрос о влиянии размерного по металлическому компоненту и ионообменного по матрице факторов в совокупности на скорость и механизм редокс-сорбционных процессов.

Своеобразие пространственно-временной самоорганизации редокс-сорбционных процессов в НК требует нестандартных подходов в теоретическом описании. Предложенные ранее макрокинетические хемосорбционные модели построены в приближении внутридиффузионного лимитирования при мгновенной необратимой химической реакции (F. Helfferich, 1965; Н.И. Николаев, 1968; R. Delmon, 1969; C. Schmuckler, 1984 и др.). Далее была учтена внешняя диффузия и стадийная химическая реакция, а также предпринята попытка описать сопряженные редокс- и ионообменные реакции, выявить роль размерного и ионообменного факторов, электрохимической поляризации (P. Dana, T. Wheelock, 1974; А.И. Калиничев, 2013; L. Karpenko-Jereb, 2014 и др.). Основным достижением было построение моделей макрокинетики и динамики редокс-сорбции при стадийном окислении наночастиц металлов в ионообменниках. При достаточной общности в моделях не учтен вклад внешней диффузии. В связи



с многофакторностью возникает необходимость общего решения задачи макрокинетики редокс-сорбции, описывающей всю совокупность основных стадий: внешнюю диффузию, внутреннюю диффузию, сложную пространственно-временную химическую реакцию, и построение на ее основе модели динамики сорбционно-химического процесса.

Ранее выполненные работы показали целесообразность воздействия электрического тока как внешнего фактора, стимулирующего редокс-сорбционный процесс, в связи с чем возникает необходимость его введения в теоретические модели макрокинетики и динамики. Известные модели в условиях наложенного электрического тока не позволяют в строгой количественной форме описать закономерности редокс-сорбционного процесса, необходимо одновременное рассмотрение химической и электрохимической составляющих.

Решение данных задач предполагает проведение фундаментального анализа макрокинетики и динамики редокс-сорбции как с точки зрения механизма процесса, так и с позиций практического использования нанокompозитов, что и составило предмет настоящей работы. В качестве базового рассмотрен процесс редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода наночастицами металлов в ионообменной матрице. Кислород, будучи чрезвычайно сильным окислителем, с одной стороны, выступает как активный реагент во многих окислительно-восстановительных реакциях, а с другой, - как конкурирующий реагент и коррозионный агент в отношении металлов и их сплавов. В связи с этим вода не может считаться ультрачистой, если в ней присутствует растворенный кислород. Для прецизионных электронных производств, тепло- и атомной энергетики, а также защиты металлов от коррозии необходимо его удаление.

**Цель работы:** установление механизма формирования металл-ионообменных наноструктур и их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции, математическое описание макрокинетики и динамики.

**Задачи:**

1. Установление механизма формирования металл-ионообменных нанокompозитных структур, обоснование их химической активности в отношении растворенного в воде молекулярного кислорода.

2. Построение математических моделей макрокинетики и динамики редокс-сорбции, учитывающих совокупность стадий внешней, внутренней диффузии и сложной окислительно-восстановительной реакции. Определение лимитирующей стадии эволюции наночастиц металла в ионообменной матрице под действием молекулярного кислорода.

3. Выявление роли электрохимической поляризации в макрокинетики и динамике редокс-сорбции кислорода металл-ионообменными нанокompозитами.

4. Разработка физико-химических основ редокс-сорбционной технологии селективного концентрирования тяжелых металлов и глубокого удаления растворенного кислорода из воды. Создание и внедрение в промышленное производство обескислороживающего устройства с применением металл-ионообменных материалов.

**Научная новизна:**

- По результатам исследования емкостных, кинетических и динамических характеристик металлсодержащих (Cu, Bi, Ni, Ag) нанокompозитов на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 установлено, что механизм формирования металл-ионообменных наноструктур определяет их химическую активность как бифункциональных материалов. При эквивалентном содержании металла и противоионов водорода полимерной матрицы формируются агрегаты базовых наночастиц металла, высокоактивные в отношении растворенного в воде кислорода. В ходе многократного осаждения проявляются коллективные взаимодействия агрегатов наночастиц металла. Недостаток противоионов водорода приводит к смене механизма реакции: преобладающим становится образование не ионных, а твердофазных продуктов окисления наночастиц металла. На пороге перколяции электронной проводимости сорбируется максимальное

количество кислорода в статических (индивидуальные зерна) и динамических (зернистый слой) условиях, что определяет выбор необходимого содержания металлического компонента.

- Впервые дано математическое описание макрокинетики и динамики редокс-сорбции с учетом совокупности основных стадий: внешне- и внутридиффузионного переноса молекулярного окислителя, сложной окислительно-восстановительной реакции. Из решения обратной задачи найдены комплексы  $d_{ij} = D_i / (k_j \delta'_j R_0)$  кинетических параметров – коэффициентов внутренней диффузии  $D_i$  молекул окислителя через двухслойную систему продуктов окисления металла, констант скоростей  $k_j$  химических стадий с учетом исходного радиуса гранулы нанокompозита  $R_0$  и эффективной толщины реакционного слоя  $\delta'_j$ . На их основе проведен численный анализ прямой задачи нахождения динамических выходных кривых редокс-сорбции кислорода. Показана значимость как внутренних стадий (диффузионного переноса кислорода по порам, химической реакции), так и внешнедиффузионной стадии, особенно на начальных этапах сорбции кислорода индивидуальными зернами и, что особенно важно, на выходе кислорода из зернистого слоя НК.

- Установлено, что катодная поляризация выводит часть процесса редокс-сорбции на поверхность НК, повышая его скорость не только в начальный период, но и в последующем. Построена макрокинетическая модель редокс-сорбции с условием электровосстановления окислителя на поверхности НК. Воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции и возрастании степени редокс-сорбции в целом.

- Повышенная плотность тока обмена по кислороду, рассчитанная на электрохимически активную площадь поверхности, обусловлена каталитической активностью наночастиц металлического компонента. На определенных этапах электровосстановления кислорода контролирующими

являются стадии адсорбции, переноса заряда, внутренней и внешней диффузии. Характерно, что плотность предельного тока по кислороду на сферических зернах нанокompозита не зависит от размерного и ионообменного факторов. В большинстве случаев он имеет внешнедиффузионную природу.

- На зернистом слое нанокompозита происходит перераспределение динамических параметров со сдвигом максимума тока во времени, как и степени сорбции кислорода, на нижние менее окисленные участки. Смешанный внутридиффузионно-кинетический контроль, присущий лобовой и центральной части слоя, сменяется внешнедиффузионным на выходе. Степень редокс-сорбции возрастает за счет одновременного вклада химической и электрохимической составляющих процесса.

- Теоретически и экспериментально установлена доминирующая роль электрического тока как фактора выведения процесса редокс-сорбции во внешнедиффузионную область, что дает основание для реализации квазистационарного течения процесса на неравномерно поляризуемом зернистом слое нанокompозита. С этой целью зернистый слой был разделен на тонкие по высоте ступени, каждая из которых поляризована током, близким к предельно допустимому значению при соответствующей концентрации кислорода. Найдено удовлетворительное соответствие эксперимента и расчета.

**Теоретическая значимость работы.** Построена наиболее общая теория макрокинетики и динамики физико-химической эволюции наночастиц металлов в ионообменных матрицах в процессах многостадийной редокс-сорбции.

#### **Практические результаты работы:**

- Предложен способ селективной сорбции и многократного концентрирования металлов в форме ультрадисперсных осадков в ионообменных матрицах из разбавленных растворов.

- Предложен сорбционно-химический способ обескислороживания воды в замкнутых системах с помощью химически активных металл-ионообменных нанокompозитов оптимального состава. Промышленные испытания показали возможность практически полной защиты металлических конструкций замкнутого водного контура от кислородной коррозии.

- Предложен сорбционно-электрохимический способ обескислороживания воды в открытых проточных системах с помощью электрохимически активных металл-ионообменных нанокompозитов. Путем разделения зернистого слоя на тонкие ступени и поляризации каждой из них током, близким к предельному, обеспечивается непрерывное получение глубоко обескислороженной воды.

**Методология и методы исследования.** В основу решения поставленных задач положен комплексный подход, включающий экспериментальные и теоретические исследования, а также практическую реализацию полученных результатов.

Экспериментальные исследования включают получение наночастиц металлов в ионообменных матрицах, физико-химическую характеристику металл-ионообменных наноструктур, определение кинетических и динамических закономерностей поглощения растворенного в воде кислорода. Теоретические исследования заключаются в построении математических моделей макрокинетики и динамики редокс-сорбционных процессов с участием нанокompозитов, численном решении прямых и обратных задач, нахождении кинетических параметров, сопоставлении с экспериментом и анализе редокс-сорбционных процессов. Практическая реализация состоит в разработке новых редокс-сорбционных методов извлечения и удаления примесей тяжелых металлов и молекулярного кислорода из воды.

Объектами исследования явились нанокompозиты металлов (Cu, Bi, Ni, Ag) в ионообменных матрицах (КУ-23, МФ-4СК и других). Рассмотрены

тонкопленочные нанокompозитные системы, единичные зерна и зернистые слои нанокompозитов. Использован комплекс современных методов количественного анализа: физические методы (рентгенофазовый, энергодисперсионный анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, газометрический анализ), химические методы (титриметрический, фотоэлектроколориметрический анализ), электрохимические методы (вольтамперометрия, кулонометрия), компьютерное моделирование.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Кооперативные взаимодействия наночастиц в ионообменных матрицах обуславливают перколяционный переход от химически к электрохимически активным композитным структурам. Размерный и ионообменный факторы определяют скорость и механизм эволюции наночастиц под действием внешней среды. На пороге перколяции электронной проводимости достигается предельный уровень редокс-сорбции.

2. Предложенные математические модели макрокинетики и динамики процесса редокс-сорбции, учитывающие совокупность основных стадий: внешней, внутренней диффузии и сложной окислительно-восстановительной реакции, адекватно описывают взаимодействие растворенного в воде кислорода с металл-ионообменными нанокompозитами. На начальном этапе процесса контролирующей является стадия внешней диффузии кислорода, в последующем она сменяется стадиями внутренней диффузии и химической реакции.

3. Электрохимическая поляризация нанокompозита приводит к повышению степени редокс-сорбции. Введение дополнительного граничного условия электровосстановления кислорода на поверхности нанокompозита в математические модели макрокинетики и динамики редокс-сорбции позволяет определить вклад химической и электрохимической составляющих в общую скорость процесса.

4. Нанодисперсное состояние металлического компонента в ионообменной матрице обеспечивает каталитическую активность нанокompозита, что приводит к росту плотности тока обмена кислородной реакции в расчете на электрохимически активную площадь поверхности. Электровосстановление кислорода включает стадии адсорбции, переноса заряда, внутренней и внешней диффузии. На зернистом слое нанокompозита внутридиффузионно-кинетический контроль в лобовой и центральной части сменяется внешнедиффузионным на выходе.

5. Вывод основной части процесса редокс-сорбции во внешнедиффузионную область достигается поляризацией тонких ступеней зернистого слоя токами, близкими к предельным. Реализация высокого уровня редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды обеспечивается главным образом вкладом электрохимической и частично химической составляющих процесса и происходит в квазистационарном режиме.

6. Установленные физико-химические закономерности процессов редокс-сорбции составляют теоретическую основу разработанной технологии селективного концентрирования тяжелых металлов ионообменниками и глубокого обескислороживания воды металл-ионообменными нанокompозитами.

**Личный вклад автора.** Определение цели, задач, постановка эксперимента, теоретическое обоснование, формулировка основных выводов и написание публикаций выполнены лично автором.

**Степень достоверности и апробация работы.** Работа выполнена на современном научном и методическом уровне, достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов количественного анализа, согласованием предложенных более общих математических моделей с известными частными решениями, адекватностью теории и эксперимента.

По материалам диссертации опубликовано 36 работ: из них монография, глава в коллективной монографии, 30 статей в журналах,

входящих в перечень ВАК, 4 патента. Основные результаты работы доложены на Всероссийской конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века», Москва, 2005; Всероссийских конференциях «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Краснодар, 2005, 2008-2010, 2012-2016; International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, Repino, Saint-Petersburg Region, Russia, 2006; Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах», Воронеж, 2006, 2012, 2015; XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Москва. 2007; YI Всероссийской школе-конференции "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)", Воронеж, 2007; International Conference "Ion Exchange", UK, Cambridge, 2012; International Frumkin Symposiums "Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century", Moscow, 2005, 2010, 2015.

**Плановый характер работы.** Исследования по теме диссертации выполнены в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам (проект 01201155975, 2011 г; проект 01201263906, 2012-2013 г; проект 675, 2014-2016 г) и поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (российско-немецкий проект 10-08-91331а, проекты 11-08-00174а, 14-08-00610а).

**Структура работы.** Работа состоит из введения, 7 глав основного текста, выводов, приложения, списка литературы, включающего 467 наименований; изложена на 359 страницах, содержит 104 рисунка и 40 таблиц.



## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКОХИМИИ МЕТАЛЛ- ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Настоящая глава описывает особенности состояния наночастиц металлов в порах полимерных матриц. Дан анализ исследований кинетики и динамики редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-полимер. Особое внимание уделено поведению нанокompозитов под действием электрического тока как фактору, способному существенно воздействовать на скорость редокс-сорбции. Рассмотрен вопрос о сорбции тяжелых металлов и роли нанокompозитов в удалении молекулярного кислорода, растворенного в воде.

#### 1.1. Наночастицы и нанокompозиты. Размерные эффекты

*Наночастицы.* Особенности поведения малых частиц определяются главным образом нанометровыми размерами. Частицы размером менее 100 нм обеспечивают уникальные свойства материалам, изготовленным из них [1-3]. Объекты с размерностями, менее характерной длины, обуславливающей природу явления, зачастую проявляют иную физику и химию по сравнению с компактными материалами, что необратимо влечет за собой так называемые размерные эффекты – новые явления, зависящие от размера базовых частиц [4, 5]. На наночастицы оказывают влияние различные поверхностные силы, определяющиеся осмотическим давлением компонентов системы [6]. Удивительные свойства наночастиц вызвали соответствующий отклик в научной литературе по химии и химической технологии последних лет [7-27]. Наночастицы проявляют размерные эффекты за счет избыточной свободной энергии поверхностных атомов, доля которых тем выше, чем меньше размер частицы. В результате, как правило,

наблюдается повышенная их химическая активность (реакционная способность).

Необходимо отметить, что избыточная поверхностная энергия определяет особенности поведения малых частиц. Скорость процессов образования наночастиц чувствительна к колебаниям условий среды вследствие флуктуационного механизма образования наночастиц. Часто в примерно одинаковых условиях формирование кластеров происходит различно, в целом фракция частиц характеризуется неравномерной функцией распределения по размерам [9].

Важнейшей особенностью высокоактивных кластеров является сильное взаимовлияние компонентов среды на их формирование. Взаимодействие проявляется в движении частицы в поре ионообменной матрицы [10]. Возможно образование связей частиц металла с элементами функциональных групп полимера [27, 28]. Вводимый металл со своей стороны влияет на окружение, например, в [29] показано увеличение гидрофильности активированного угля за счет присутствия на его поверхности наночастиц серебра.

Результатом перераспределения вещества и энергии между частицей и средой является эволюция малых частиц. В пористых телах частицы могут эволюционировать по размерам от мономодального до бимодального состояния [27]. Из-за нескомпенсированной поверхностной энергии наночастицы обретают сферическую форму, часто принимают фрактальную структуру [30, 31].

Нанокристаллы способны к самоорганизации и самосборке [32]. Они легко агрегируют, вследствие чего необходима их стабилизация. Проводится она на различных носителях, чаще всего полимерных, и еще более эффективно в пористых полимерных матрицах. В последнем случае полученные материалы относят к классу нанокомпозитов.

*Нанокомпозиты (НК).* Под композитами понимают гетерофазные материалы, обладающие четкой границей раздела между двумя и более

химически разнородными компонентами, доля каждого из компонентов при этом должна быть не менее 1-5 % [33], свойства отдельных элементов и композита в целом должны отличаться. Непрерывная фаза, обладающая более высокой объемной долей, рассматривается в качестве матрицы.

Нанокompозиты содержат частицы компонентов и реакционные пространства порядка нанометров [34]. Путем применения различных полимерных матриц и варьирования методов удается получать наночастицы с контролируемыми структурными параметрами [35, 36]. Нанопористое пространство матрицы позволяет ограничить размер кластера, а степень сшивки - объем пор [37, 38]. Возможно образование нескольких отдельных наночастиц в единичной поре. Критический размер зародыша зависит от начальной концентрации атомов в поре и потенциального барьера нуклеации, пониженного вследствие влияния стенок пор [10].

Варьируя соотношение коэффициента диффузии  $D$  и константы скорости  $k$  в реакции химического осаждения, возможно регулировать объемное распределение металла [39]. При  $D \ll k$  диффузия ограничивает скорость осаждения наночастиц металла, при этом ширина реакционной зона минимальна, а при  $D \gg k$  она распространена на всю матрицу. Прививка функциональных центров позволяет регулировать межчастичное расстояние [11], количеством и размером таких центров можно добиться контролируемого размерного распределения образующихся частиц [27, 28]. Простым способом синтеза наночастиц, который предусматривает легко контролируемые размер и распределение, является полимеризация соединений, содержащих ионы металлов [40, 41].

Свойства многокомпонентных материалов на основе наночастиц благоприятны не только для повышения реакционной способности, но и для придания композитному материалу многофункциональности. Так, исследуемые в настоящей работе металл-ионообменные нанокompозиты обладают бифункциональными свойствами как металлического, так и ионообменного компонентов. К металл-ионообменным нанокompозитам

относятся материалы, состоящие из нанопористой полимерной матрицы с фиксированными ионогенными центрами и подвижными противоионами и диспергированного по ее поровому объему металлического компонента.

*Размерные эффекты.* Наибольшее влияние на свойства наночастиц и нанокомпозитов оказывает размер частиц. Размерный эффект первого рода проявляется в зависимости каталитической и химической активности от размеров кластера. Помимо увеличения удельной поверхности частиц с ростом дисперсности, размерный эффект определяется еще двумя важнейшими факторами: размерной зависимостью энергетических характеристик наночастиц и структурными изменениями поверхности кластеров (возрастание дефектности, изменение кривизны поверхности, выход на поверхность элементов различных кристаллографических граней, ребер, вершин) [42-45].

Размер частиц – активная термодинамическая переменная, наряду с другими обуславливающая состояние системы [1, 46]. Свободная поверхностная энергия наносистем может на несколько порядков превосходить соответствующую величину для средне- и низкодисперсных фаз.

При варьировании размера частиц меняется доля вещества, принадлежащая к поверхностному слою и внутрифазным областям. Внутренняя энергия, энтропия или объем бесконечно протяженных фаз при  $P, T = \text{const}$  прямо пропорциональны массе. Поверхность дисперсных частиц  $S$  является нелинейной функцией массы [47]

$$S \approx n^{2/3}, \quad (1.1)$$

где  $n$  – число молей.

В результате, ни одна из термодинамических функций не является линейной функцией массы. Химические параметры частиц различного размера существенно отличаются от удельных значений. Если кристалл имеет объем  $V$  и поверхность  $S$ , построенную из различных граней с площадями  $S_i$  и ребрами длиной  $l_k$ , тогда энергия Гиббса

$$G = g^V V + \sum \sigma_i S_i + \sum \tau_k l_k, \quad (1.2)$$

где  $g^V$  – удельное, на единицу объема, значение  $G$ ,  $\sigma_i$  – удельное на  $1\text{см}^2$  значение  $G$  для  $i$ -граней,  $\tau_k$  – аналогичная величина для единицы длины  $k$ -х ребер.

Учитывая свойства экстенсивности термодинамических потенциалов, возможен переход от энергии Гиббса к химическому потенциалу. Сделана попытка введения химического потенциала наночастицы [48]. Учтен как внешний энергетический фактор, так и внутренняя части химического потенциала. В детальной форме выражение химического потенциала наночастицы  $\mu_n$  с использованием известных подходов статистической механики для обычных молекул представится в виде

$$\mu_n = g^0 n + w^\alpha n + w^{\alpha\sigma} b n^{2/3} + kT(c_n \Lambda_n^3), \quad (1.3)$$

где  $g^0$  – энергия Гиббса отдельно взятой структурной единицы с неподвижным центром масс в вакууме,  $n$  – число структурных единиц;  $w^\alpha$  и  $w^{\alpha\sigma}$  – работа по переносу структурной единицы вглубь и на поверхность наночастицы соответственно;  $b$  – численный коэффициент, определяемый химическим строением и геометрией наночастицы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $c_n$  – концентрация структурных единиц;  $\Lambda$  – средняя длина волны де Бройля.

Используя подход статистической механики, Русанов [48] выделяет три энергетических компонента химического потенциала: энергия Гиббса отдельно взятой структурной единицы в вакууме, работа переноса структурной единицы в объем наночастицы, работа переноса структурной единицы на поверхность наночастицы. Автор приходит к заключению о наличии предела размеров частиц, ниже которого невозможна их стабильность. Аналогичный подход содержит работа Plieth [49]. Изменение энергии Гиббса кластера размером  $\sim 1$  нм связано с изменением площади поверхности и поверхностного натяжения, в то же время для кластеров, включающих лишь несколько атомов, свободная энергия представляет собой

сумму энергии сублимации, энергии объединения в кластеры из единичных атомов, энергии взаимодействия поверхностных атомов с молекулами растворителя. Разность химического потенциала может быть определена на основе квантовых расчетов.

В [13] размер нанокристалла выражают через дисперсность и наличие дефектов согласно трактовке первого и второго начал термодинамики. В [50] получена связь поверхностной энергии и формы наночастицы. В частном случае сферической наночастицы радиусом  $r$  избыточный химический потенциал по отношению к потенциалу континуума определяется уравнением Гиббса-Томсона (Кельвина) [51]

$$\Delta\mu_r = \mu_r - \mu_\infty = \frac{\sigma V_m g}{r}, \quad (1.4)$$

в котором  $\sigma$  - обратимая работа образования единицы поверхности (для жидкого металла – поверхностное натяжение);  $V_m$  - молярный объем вещества,  $g$  – геометрический фактор, для частиц сферической формы равный 2 [47].

При соблюдении определенных условий проявляется размерный эффект второго рода. К данным условиям относятся следующие: оптимальный размер частиц, соответствующий нескольким нанометрам; величина межгранульного зазора соответствует расстоянию туннельного переноса электрона (для реальных условий составляет около 1 нм [52]); степень заполнения поверхности менее 100%, промежутки между ансамблями частиц; диэлектрическая подложка; чувствительность реакции к зарядовому состоянию [48]. Сущность вторичного размерного эффекта состоит в флуктуационном перераспределении зарядов между ансамблями наночастиц, вследствие чего резко возрастает, например, каталитическая активность. Экспериментально существование вторичного размерного эффекта подтверждено исследователями в ряде работ [53-56]. Однако не всегда уменьшение размера частиц ведет к увеличению каталитической активности [57]. В нанокompозитах металл-полимер наблюдается

образование перколяционных структур со свойствами самоподобия. В [58] приводится факт самоорганизации наноразмерных частиц палладия в «гигантские кластеры». Изолированные кластеры могут объединяться в один проводящий кластер [30].

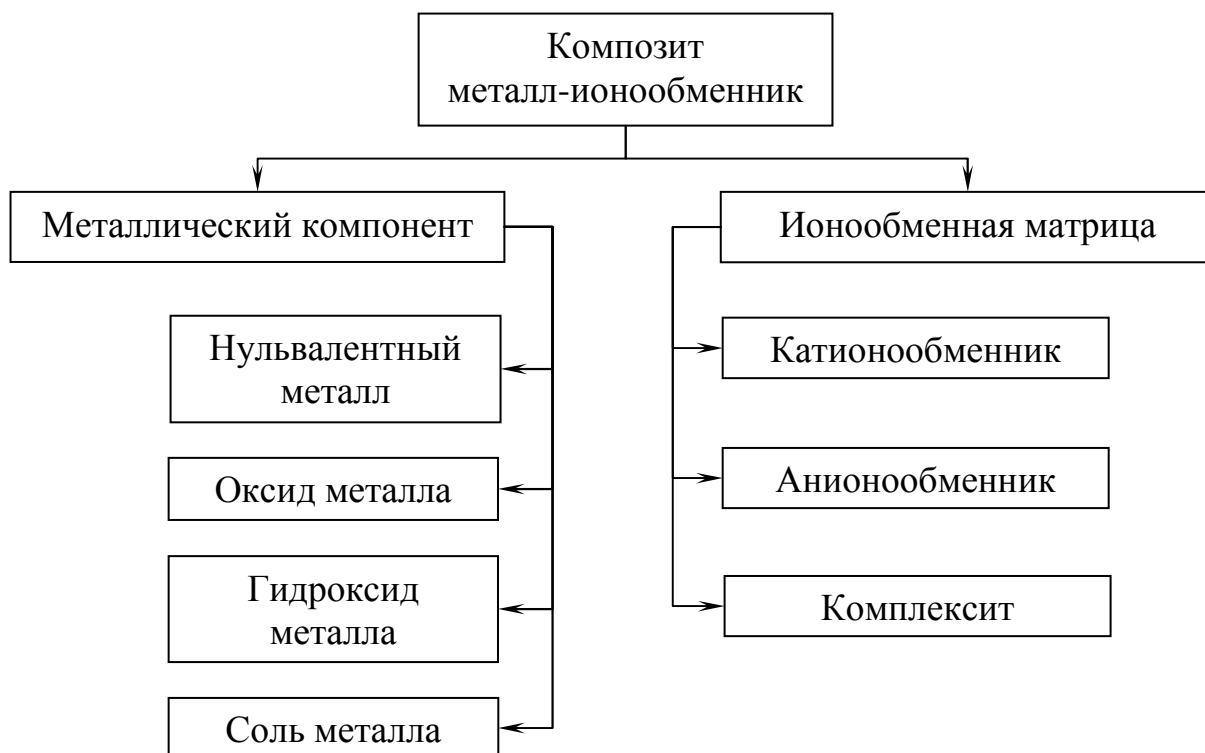
### **1.1.1. Основные классы металл-ионообменных нанокompозитов**

Нанокompозитами металл-ионообменник называются трехмерные структуры, состоящие из высокомолекулярной нанопористой матрицы с функциональными ионообменными центрами и наночастиц металла или его соединений. Полимерам с окислительно-восстановительной функцией, в том числе нанокompозитам металл-ионообменник, посвящен ряд обзоров и монографий [33, 59-76].

Металл в полимерной матрице может находиться в нульвалентном (восстановленном) состоянии или в составе малорастворимых оксидов или гидроксидов, простых и комплексных солей, связанных с ионообменной матрицей (рис. 1.1). Матрица может иметь катионо-, анионообменные или комплексообразующие свойства. Противоионы концентрированы возле ионов фиксированных групп и обеспечивают ионную проводимость. Металлический компонент в достаточном количестве и матрица, если имеются сопряженные связи, обеспечивают электронную проводимость [77-81].

Среди металл-ионообменных нанокompозитов в зависимости от природы их металлических центров условно можно выделить класс химически активных материалов. Они содержат наночастицы металлов, способные вступать в химическое взаимодействие с внешним реагентом. При этом на металлических центрах возможны окислительно-восстановительные превращения с передачей электронов реагенту. Такие композиты составляют класс редокситов, или электроноионообменников (ЭИ).

Впервые ЭИ были получены в 1949 г. Mills и Dickinson [82] с частицами



**Рис. 1.1.** Компоненты нанокompозита металл-ионообменник [33].



меди и серебра, осажденными в анионообменник, методом сорбции с последующим восстановлением ионов этих металлов до нульвалентного состояния. В дальнейшем было предложено соединить ионообменные и редокс-свойства в катионообменнике с осажденным металлом. Благодаря работам Кожевникова, Вольфа, Мусалева и других [62, 83-88] нашли применение металлсодержащие ЭИ, полученные на основе карбоксильных и сульфокатионообменников гелевой и конденсированно-ароматической структуры (сульфированного кокса сланцевой смолы) с более высокой окислительно-восстановительной емкостью, чем у известных зарубежных аналогов [89]. Электронообменные функции таких активных углей обеспечиваются не только металлическими центрами, но также собственными хиноидными группами [90, 91].

Широкое распространение ЭИ получили в практике очистки воды от растворенного молекулярного кислорода [33, 76, 92, 93]. Наибольшей кислородоемкостью обладают медьсодержащие наноконпозиты (табл. 1.1). Они сочетают ионообменные и редокс-свойства, вследствие чего активно применяются на практике.

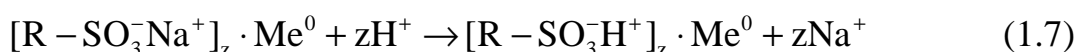
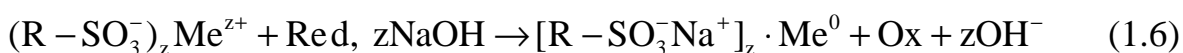
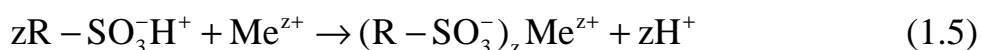
**Таблица 1.1.**

Наиболее распространенные марки редокс-сорбентов для удаления кислорода из воды, применяемые в мировой практике [33, 89]

Марка ЭИ	Ионо-обменная матрица	Ионная форма	Редокс-центр	Ионо-обменная емкость, мЭКВ/см <sup>3</sup>	Редокс-емкость	
					мЭКВ/см <sup>3</sup>	кг O <sub>2</sub> /м <sup>3</sup>
Duolite S-10	Phenol	H <sup>+</sup>	-N(R <sub>2</sub> )·Cu <sup>0</sup>	-	0.8	6.4
Amberlite XE-239	Hydrohynon	H <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	-	-
Permutit S-206	Polystyrene	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1.3	1.3	10.4
Ионас А-553	Polystyrene	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1.3	1.3	10.4
Serdoxit	Polystyrene	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-N <sup>+</sup> R <sub>3</sub>	1.3	1.3	10.4
ЭИ-21-50	КУ-23	H <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	1.0	6.3	50
ЭИ-21-75	КУ-23	H <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	1.0	9.4	75
ЭИ-21-100	КУ-23	H <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	1.0	12.5	100

### 1.1.2. Общие принципы синтеза. Физико-химические параметры и структура нанокompозитов металл-ионообменник

*Общие принципы синтеза.* Химическое осаждение металлов в ионообменные матрицы происходит по механизму ионообменного насыщения и реагентного восстановления [33]. Синтез нанокompозитов состоит в последовательном насыщении ионообменника противоионами осаждаемого металла, его восстановлении и переводе полученного композита в исходную ионную форму



Здесь R – полимерная матрица,  $-SO_3^-$  – ионогенный центр, z – заряд ионов металла, Red, Ox – восстановленная и окисленная формы восстановителя,  $Me^0$  – металл (Ag, Cu, Bi и др.). Многократное повторение цикла (1.5) – (1.7) позволяет получить нанокompозит с высоким содержанием равномерно распределенных частиц металла общей формулой  $[R - SO_3^- H^+]_{zn} \cdot Me_n^0$ , где n – число атомов металла в расчете на zn моль ионообменника.

*Физико-химические параметры.* Глубина обескислороживания воды металлсодержащим НК, определяется такими физико-химическими параметрами материала как редокс-емкость, химическая активность и диффузионная проницаемость, которые в свою очередь являются не только функцией природы металла, осажденного в ионообменную матрицу, но и параметров носителя, а также структуры композитного материала.

Используемый в данной работе медьсодержащий нанокompозит ЭИ-21 синтезирован на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100 С со сферической формой зерен (табл. 1.1). Многократной обработкой растворами сульфата меди и дитионита натрия в ионообменник вводится металлическая медь. Металл удерживается в порах силами Ван-дер-Ваальса и

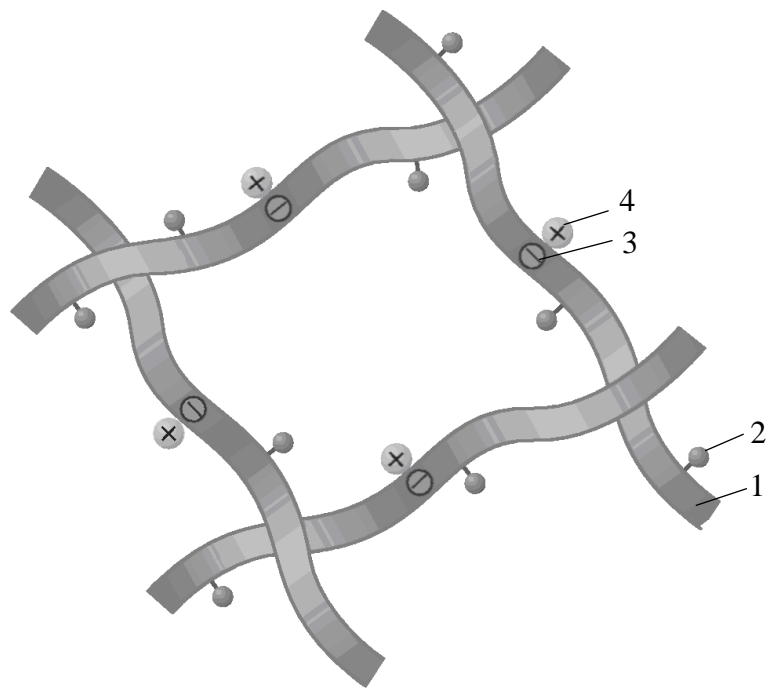
механически, а его содержание регулируется числом циклов насыщения-восстановления, для ЭИ-21-75 составляет величину порядка 10 мэкв/см<sup>3</sup>.

*Структура.* По пространственной структуре нанокомпозиты представляют собой разветвленные полимерные цепи трехмерного строения. Эти высокопористые полимерные материалы способны к ограниченному набуханию. Схематически НК могут быть изображены в виде полимерного каркаса (1), фиксированных ионов (2), противоионов (3) и окислительно-восстановительных групп (4), если они сами не являются противоионами (рис. 1.2).

После введения наночастиц металла в носитель могут изменяться структура матрицы, ее транспортные и ионообменные характеристики. Диффузионные свойства полимерных мембран Nafion и МФ-4СК неизменны при количестве внедренного металла, не превышающем ионообменную ёмкость [94-97]. Наночастицы образуются в водных полостях мембраны размером ~4 нм, эластичная мембрана способна увеличивать диаметр полостей с гидрофильными кластерами до ~15 нм, сокращая соединяющие их каналы.

При десяти циклах осаждения наблюдается образование изолированных наночастиц одновременно с более крупными агломератами частиц. По данным [98, 99] коэффициенты самодиффузии противоионов в пленке могут возрасти в случае больших агрегатов (губчатые наночастицы, наностержни). Крупные образования приводят к развитию сетки водных полостей, что обеспечивает увеличение подвижности ионов.

Макропористые ионообменники имеют высокую диффузионную проницаемость. Дисперсная медь в нанокомпозитах на их основе занимает не более 25% объема пор [100], функциональные центры экранированы незначительно (ионообменная емкость ЭИ-21-75 близка к емкости его ионообменной матрицы КУ-23 и составляет 0.9-1.0 мэкв/см<sup>3</sup>). Коэффициенты диффузии кислорода, определенные в кинетических исследованиях, довольно высоки [101]. Коэффициенты диффузии ионов после 1 и 5 циклов



**Рис. 1.2.** Схематическое пространственное изображение трехмерного редоксита: 1 - полимерная цепь, 2 - редокс-группы, 3 - фиксированные ионы, 4 – противоионы [33].

осаждения меди совпадают между собой и снижаются в 1.5 раза для 10 и 15 посадок.

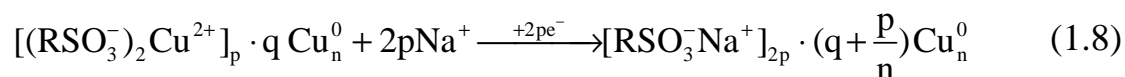
Структура макропористых ионообменных основ при введении в них различного количества металла практически не подвергается изменениям [102]. Наноккомпозит ЭИ-21 содержит частицы металла, размер которых составляет 300 – 500 нм по данным сканирующей электронной микроскопии и 30 - 50 нм по сведениям рентгенофазового анализа [33], на основании чего можно полагать, что металл в ионообменнике наноструктурирован. Высокое содержанием металла в композите и его довольно равномерное распределение по объему ионообменника сообщает электронную проводимость и возможность использования в качестве электроактивного материала [75].

В целом наноккомпозиты как носители ультрадисперсных частиц металла обладают значительной химической, каталитической и электрохимической активностью и представляют несомненный интерес для интенсификации промышленно значимых процессов, в частности, для редокс-сорбции растворенного в воде кислорода.

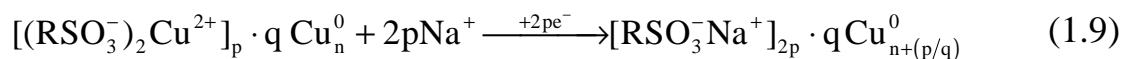
### **1.1.3. Механизм химического осаждения металла в ионообменную матрицу и перколяционные эффекты**

В формировании металл-полимерных наноккомпозитов важную роль играют кооперативные электростатические взаимодействия макроионов с наночастицами металлов [103-107]. В присутствии полиэлектролита последовательно формируются кластеры и наночастицы.

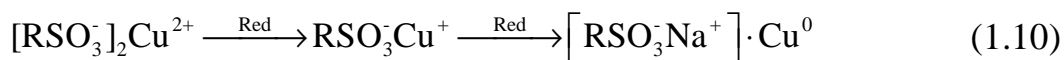
Согласно [108] в ионообменной матрице имеют место два конкурирующих процесса химического осаждения металлов – формирование новых зародышей



и прогрессирующий рост уже образованных



Скорость роста зародышей (рис. 1.3, стадия 4) в основном лимитируется доставкой ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к их поверхности. Промежуточным продуктом при осаждении меди являются противоионы  $\text{Cu}^+$

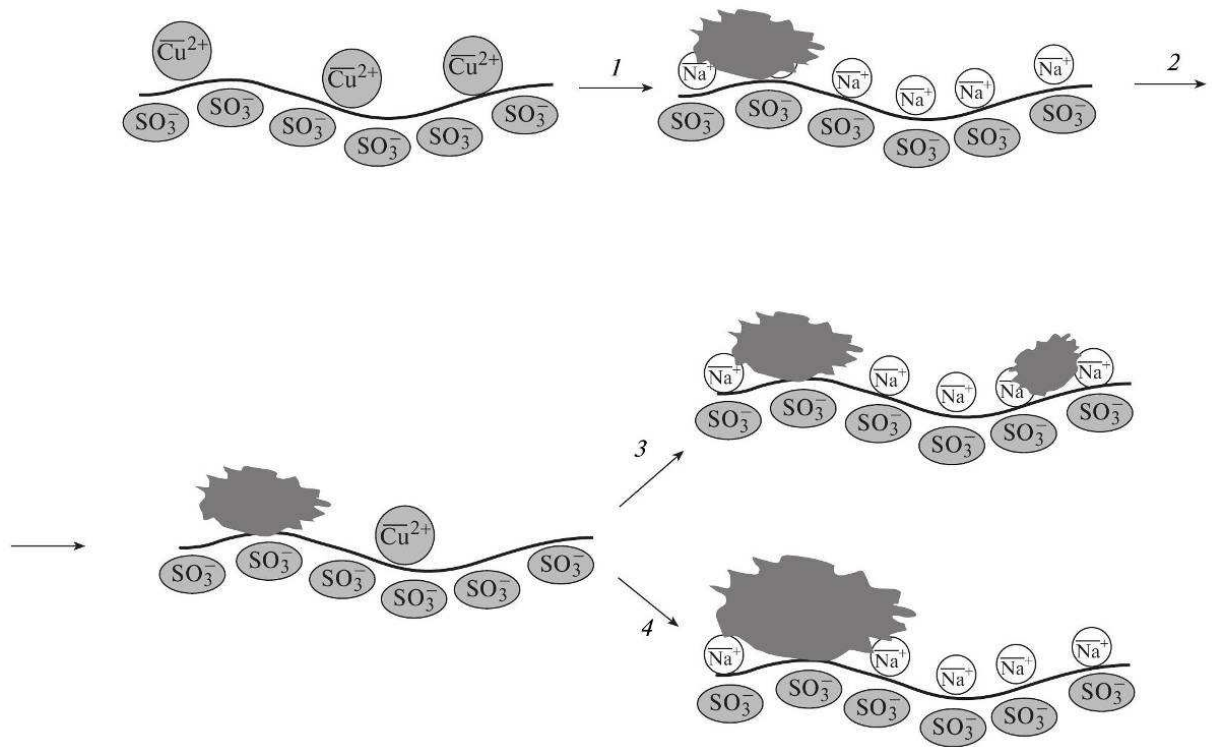


Электростатическое притяжение сульфогрупп  $-\text{SO}_3^-$  ограничивает подвижность противоионов  $\text{Cu}^+$ , что также снижает скорость нуклеации и замедляет рост зародышей.

Независимость наноструктурного состояния частиц меди от количества осаждаемого металла в ионообменной матрице подтверждена экспериментальными данными. Авторы делают вывод, что определяемые микроскопически частицы металла являются наноструктурированными.

Количество металлического компонента в носителе играет большую роль в химической активности нанокompозита. Оно может обеспечить прыжковый механизм переноса заряда [77, 109]. Достижение порога перколяции электронной проводимости вносит значительный вклад в химические и каталитические свойства нанокompозитов. На катализаторах, нанесенных на диоксид кремния, максимальная каталитическая активность отмечается на уровне резкого скачка проводимости [53, 110]. На пороге перколяции электронной проводимости комплексного металл-полимера, легированного золотом, ускоряется массоперенос благодаря сокращению межчастичного расстояния [111].

Эффекты перколяции характерны также для нанокompозитов на ионообменной основе. На протяжении первых пяти циклов осаждения серебра в мембрану МФ-4СК объемное сопротивление практически не изменяется, после чего понижается [97, 112]. На медьсодержащем ионообменнике КУ-23 резко увеличивается скорость электровосстановления кислорода при пяти посадках металла [113]. Скачок связан с переходом от



**Рис. 1.3.** Схема процесса внедрения меди в ионообменную матрицу: 1 – образование первичных зародышей, 2 – ионообменное насыщение матрицы, 3 – формирование новых зародышей, 4 – рост первичных зародышей [108].

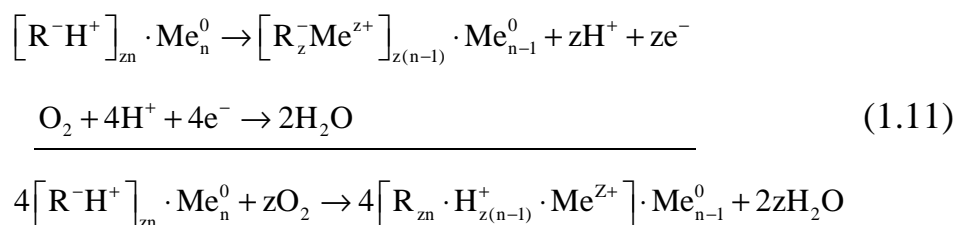
изолированных наночастиц к системе частиц с обобществленными электронами. Перколяционные явления в ионообменных нанокompозитах могут возникать и в отношении ионной проводимости [114], чему способствует увеличение сорбции подвижных ионов на поверхности допанта из-за большего числа дефектов.

Детальный обзор электрохимических методов синтеза нанокompозитов представлен в работе [115].

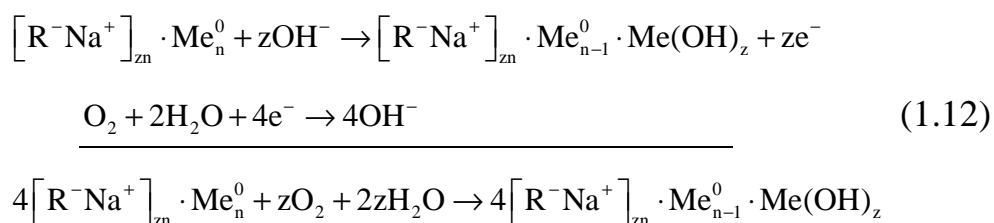
## 1.2. Редокс-сорбция на металл-ионообменных нанокompозитах

### 1.2.1. Термодинамика восстановления кислорода

Реакция восстановления кислорода металлсодержащим нанокompозитом состоит из двух самостоятельных полуреакций переноса заряда, каждая из них характеризуется индивидуальным значением равновесного редокс-потенциала. Если окислителем является кислород, то в кислой среде, обеспечиваемой водородными противоионами полимерной матрицы, процесс протекает по схеме [33]



В нейтральной и щелочной средах возможны альтернативные схемы типа



с дальнейшей дегидратацией и образованием оксидов различной степени окисления.

Термодинамическая возможность восстановления кислорода наночастицами металла определяется величиной разности равновесных

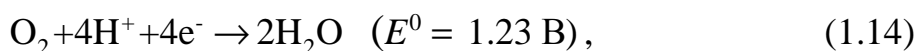


потенциалов реагирующих редокс-пар. Однако необходимо учесть, что согласно уравнению (1.4) Гиббса-Томсона (Кельвина), связывающего химический потенциал вещества с кривизной поверхности, при уменьшении радиуса частиц металла  $r$  стандартный равновесный потенциал ион-металлической пары сдвигается к более отрицательным значениям по сравнению с потенциалом компактного металла  $E_{\infty}^{\circ}$  [75]

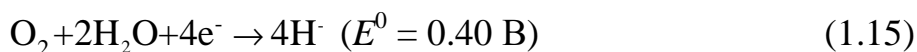
$$E_r^{\circ} = E_{\infty}^{\circ} - \frac{2\sigma}{zF} \cdot \frac{V_m}{r}, \quad (1.13)$$

где  $V_m$  – молярный объем металла,  $z$  – заряд иона,  $F$  – постоянная Фарадея.

В реакции восстановления кислорода металлсодержащими наноккомпозитами наиболее изученными металлами являются медь и серебро [33, 116, 117]. Процесс их окисления может протекать самопроизвольно в широком интервале рН среды. При рН < 7 (в  $H^+$ -ионной форме) восстановление кислорода проходит по схеме



в нейтральных и щелочных средах



Ионизация меди и серебра в кислых растворах идет по схемам



С ростом рН в медьсодержащих ионообменниках образуются оксиды меди (I и II) и их гидратированные соединения. В нейтральных и щелочных средах ионизация серебра протекает с образованием малорастворимых продуктов, в частности,  $Ag_2O$  [118, 119]. Однако в ионообменнике в Na-форме образование малорастворимых соединений серебра не подтверждено экспериментально [117], возможно вследствие выраженного сродства ионов серебра к сульфогруппам полимера.

Расчет разности равновесных потенциалов кислородной полуреакции и полуреакции ионизации металлических наночастиц [72] показывает, что для

полного эквивалентного превращения достаточна разность стандартных потенциалов парциальных реакций не более 0.35 В. Существенные различия равновесных потенциалов редокс-пар кислорода и металла обеспечивают максимальную глубину превращения обоих компонентов, равную единице независимо от степени дисперсности таких металлов, как Cu, Bi, Ag. Именно это и позволяет проводить процесс очистки высокой степени от растворенного кислорода на нанокompозитах металл-ионообменник без сверхэквивалентного расхода реагентов.

### **1.2.2. Макрокинетика редокс-сорбции**

Специфика кинетики редокс-сорбции на нанокompозитных материалах обусловлена необратимостью поглощения кислорода, вследствие чего активные металлические центры не способны к дальнейшему участию в процессе [33].

Первое теоретическое описание кинетики и динамики сорбции с участием ионообменников и металл-ионообменников приведено в работах Гельфериха и Николаева [120, 121]. Они принимают в расчет внутреннюю диффузию и движущуюся границу химической реакции. Ими развиты модели процессов, контролируемых внутренней диффузией, с движущимся реакционным фронтом, разделяющим окисленный сорбент и непрореагировавшее ядро. В последующем теоретическая работа Шмуклер [122] подтвердила справедливость этих моделей. Математическая задача заключается в решении уравнения диффузии в области, ограниченной необратимой мгновенной химической реакцией. Результатом такого решения является концентрационный профиль распределения сорбируемого вещества по отработанному слою сорбента.

В дальнейшем [123-125] в рамках смешаннодиффузионной модели был учтен важный принцип аддитивности диффузионных сопротивлений двух фаз, со стороны сорбента и раствора, на границе отработанной и неотработанной части сорбента. В этом случае важным становится критерий

Био, характеризующий относительное диффузионное сопротивление твердой фазы по сравнению с жидкой. Были получены аналитические зависимости степени полноты сорбции  $\alpha$  от времени  $t$  в следующем виде

$$\frac{3Dc_0}{\delta R_0 \varepsilon} t = \alpha + \frac{3}{2} Bi \left[ 1 - \frac{3}{2} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \right], \quad (1.18)$$

$$\frac{3\bar{D}\gamma c_0}{R_0^2 \varepsilon} t = \frac{3}{2} - \frac{3}{2} (1 - \alpha)^{2/3} + \left( \frac{1}{Bi} - 1 \right) \alpha, \quad (1.19)$$

где  $D$  и  $\bar{D}$  – коэффициенты диффузии вещества в растворе и сорбенте соответственно,  $R_0$  – радиус гранулы сорбента,  $c_0$  – концентрация вещества в объеме раствора,  $\gamma$  – коэффициент распределения вещества между раствором и сорбентом,  $\varepsilon$  – окислительно-восстановительная емкость сорбента,  $\alpha$  – степень редокс-сорбции,  $Bi$  – диффузионный параметр Био.

Уравнения (1.18), (1.19) в предельных случаях ( $Bi \rightarrow 0$ ,  $Bi \rightarrow \infty$ ) переходят в соотношения для процессов с внешним и внутридиффузионным контролем соответственно. Следует отметить, что представленные выше математические уравнения не включают в себя параметры химической реакции.

Однако в целом ряде работ [120-125] показано, что даже в условиях лимитирования процесса диффузией вкладом химической реакции нельзя пренебрегать. Процесс взаимодействия частиц металла с молекулами кислорода сложен и состоит из нескольких элементарных актов, важнейшими из которых является передача электронов. При этом на каждой стадии образуются продукты различной степени окисления, распространяющиеся фронтами и имеющие различные диффузионные характеристики. Кинетическая модель данного процесса описана Кравченко и Шинкевич в [73, 126-128]. Основное отличие указанной работы – принятие во внимание механизма редокс-сорбции и учет влияния соотношения констант скоростей отдельных стадий сложной окислительно-восстановительной реакции на характер диффузионного переноса окислителя через двухслойную систему продуктов, образующуюся по схеме  $R \cdot Red \rightarrow$

$R \cdot O_{x_1} \rightarrow R \cdot O_{x_2}$ . При решении математической задачи границы со стоком вещества заменялись слоями малой, но конечной толщины и бесконечно проницаемые для кислорода. Задача имеет численное решение. Для начального этапа редокс-сорбции получены аналитические зависимости, описывающие закон движения реакционных фронтов

$$\xi_1 = 1 + \frac{kd_{22}}{k^2 + 1} - \frac{\sqrt{(kd_{22})^2 + 2(k^2 + 1)\tau}}{k^2 + 1}, \quad (1.20)$$

$$\xi_2 = 1 + \frac{k(kd_{22})}{k^2 + 1} - \frac{k\sqrt{(kd_{22})^2 + 2(k^2 + 1)\tau}}{k^2 + 1}$$

Здесь  $\xi_1 = x_1 / d$ ,  $\xi_2 = x_2 / d$ ,  $\tau = 2D_2c_0\gamma t / (\varepsilon d^2)$ ,  $k = d_{11} / d_{12} = k_2 / k_1$ ,  $d_{ij} = D_i / (k_j d \delta'_j)$ ,  $\xi_i$  – безразмерная координата  $i$ -стадии химической реакции,  $d$  – полутолщина мембраны,  $D_i$  – коэффициент диффузии вещества через слой  $i$ -продукта,  $k_j$  – константа скорости  $j$ -стадии химической реакции,  $\delta_j$  – толщина  $j$ -реакционного слоя,  $t$  – размерное время,  $\tau$  – безразмерное время. Индексы  $i, j$  относятся к параметрам, характеризующим диффузионный перенос через слои продуктов и реакции их образования соответственно.

Используя (1.20), построена зависимость  $\alpha(\tau)$

$$\alpha = 1 - \frac{\xi_1 + \xi_2}{2} = -\frac{kd_{22}(k+1)}{2(k^2+1)} + \frac{(k+1)\sqrt{(kd_{22})^2 + 2(k^2+1)\tau}}{2(k^2+1)}. \quad (1.21)$$

Проанализировав (1.21), приходим к выводу, что даже при достаточно больших значениях  $k_i$  при стадийном взаимодействии материала сорбента с веществом-сорбатом вклад химической реакции в скорость внутридиффузионно-контролируемого процесса велик и определяется параметром  $k$ .

Стадийная модель сорбции – это хорошее приближение к реальному процессу, оно позволяет с высокой точностью рассчитать основные кинетические параметры динамики поглощения кислорода металлсодержащими нанокомпозитами. Однако при экспериментальной проверке выяснилось, что кинетические параметры внутренних стадий различны для статического и динамического эксперимента на тонком

зернистом слое [127, 129], что, по-видимому, связано с вкладом внешней диффузии.

В работах Калиничева [130, 131] был развит известный подход [132] для многокомпонентного ионного обмена, осложненного быстрыми обратимыми химическими реакциями. Модель включает один из компонентов в виде множества активных наночентров металла внутри матрицы. В ходе реакции из компонентов с наночентрами образуется фиксированный комплекс с диффузионным коэффициентом, равным нулю. Модель основана на использовании классических соотношений действующих масс для равновесных химических реакций с механизмом ассоциации-диссоциации. Модель может иметь применение для оценки ионообменных характеристик [98, 133].

По современным представлениям о макрокинетике процессов с участием нанокмполитов необходим точный учет размера частиц, принимающих участие в собственно гетерогенных химических реакциях. Описание процессов основано на использовании стохастического подхода, в котором в качестве концентрационной переменной используется флуктуационная величина - число молекул реагентов [10, 13, 134, 135].

Усреднение числа молекул позволяет перейти к макроскопическим моделям. Аналитическое решение задачи для скорости сорбционного процесса с учетом размера реакционноспособного кристаллита дано в [136]. Более строгая модель предложена в цикле работ [33, 137-141] и учитывает параметры внутренней диффузии реагента (коэффициент диффузии), окислительно-восстановительной и ионообменной реакций (порядки реакции, константа скорости, коэффициент взаимодиффузии противоионов) и металлического компонента как участника реакции (размер частиц и их распределение по размерам, радиальное распределение по зерну).

Общий вид системы уравнений процесса применительно к редокс-сорбции кислорода можно представить следующим образом

$$\left\{ \begin{array}{l}
\omega \frac{\partial}{\partial t} C(R,t) = D \nabla_R^2 C(R,t) + \frac{z}{4} \frac{\partial}{\partial t} n(R,t), \\
\frac{\partial}{\partial t} n(R,t) = E \cdot \frac{f(R)}{V_0} \frac{\partial}{\partial t} V(R,t) = E \cdot f(R) \cdot \frac{S(R,t)}{V_0} \frac{\partial}{\partial t} r(R,t), \\
\frac{\partial}{\partial t} r(R,t) = -\frac{4}{z} \cdot K \cdot V_m C_{H^+}(R,t)^n \cdot C(R,t), \\
\frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = \frac{D_{Me^{z+}} D_{H^+}}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[ R^2 \left( \frac{E_{H^+} + c_{H^+} \left( \frac{1}{z} - 1 \right)}{E_{H^+} D_{Me^{z+}} + c_{H^+} \left( \frac{D_{H^+}}{z} - D_{Me^{z+}} \right)} \right) \frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right] + z \frac{\partial}{\partial t} n(R,t),
\end{array} \right. \quad (1.22)$$

с условиями однозначности

$$\begin{aligned}
t = 0: \quad C(R,0) = 0, \quad C(R_0,0) = C_0, \quad c_{H^+}(R,0) = E_{H^+}, \quad n(R,0) = E \cdot f(R), \\
r(R,0) = r_0,
\end{aligned}$$

$$t > 0, R = R_0: \quad C(R_0,t) = C_0, \quad \left. \frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0, \quad (1.23)$$

$$t > 0, R = 0: \quad \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0.$$

Здесь  $D$  – коэффициент внутренней диффузии молекул кислорода в зерне;  $K$  – константа скорости реакции (1.14);  $n(R,t)$  – концентрация металла, рассчитанная на суммарный объем зерна радиусом  $R_0$ ;  $E$  – емкость нанокompозита по металлу;  $E_{H^+}$  – емкость по ионам водорода;  $f(R)$  – радиальная функция распределения металла по грануле нанокompозита;  $V_0$  – начальный объем частицы металла;  $r$ ,  $S$  и  $V$  – текущие радиус, площадь и объем частиц металла в шаровом слое зерна соответственно;  $C_{H^+}$  – мгновенная концентрация ионов водорода на расстоянии  $R$  от центра гранулы, рассчитанная на свободный поровый объем;  $c_{H^+}$ ,  $c_{Me^{z+}}$  – концентрации ионов водорода и металла, рассчитанные на объем зерна;  $D_{H^+}$ ,  $D_{Me^{z+}}$  – коэффициенты самодиффузии ионов водорода и металла.

Модельные расчеты показывают условия перехода от внутридиффузионного контроля к лимитирующей стадии химической реакции и их зависимость от природы, размера и распределения

металлического компонента нанокompозита [138, 139]. Стадия взаимодиффузии ионов оказывает существенное влияние на процесс в случае высокочемких материалов с преобладающей концентрацией металла на поверхности зерна [140, 141].

### **1.2.3. Динамика редокс-сорбции**

Математическую модель динамики поглощения кислорода в стационарном режиме разработал Николаев [121], рассмотрев диффузионный процесс с одностадийной реакцией окисления металла. Предполагалось, что скорость процесса контролируется скоростью внутренней диффузией, в то время как химическая реакция на границе раздела между окисленной и восстановленной формой сорбента протекает быстро. В дальнейшем модель была развита и принимала во внимание скорость реакции и внешнюю диффузию [142-145].

Кравченко, Шинкевич, Калиничевым [129, 146] была впервые предложена математическая модель динамики стадийного окисления редокситов с точки зрения последовательной реакции между наночастицами металла и молекулами кислорода в порах сорбента. Эта модель приемлемо согласуется с экспериментальными данными динамики двустадийного окисления медьсодержащего нанокompозита растворенным кислородом при вводимых кинетических параметрах, экспериментально полученных на тонком зернистом слое. Противоречивые значения кинетических параметров, полученные различными экспериментальными методами, ограничивают применимость задачи динамики редокс-сорбции.

Теория динамики хемосорбционных процессов, основанная на определенном виде кинетических уравнений, учитывающих внутреннюю диффузию и различной сложности химическую реакцию, размерный эффект и распределение частиц по размерам и по материалу сорбента, наиболее полно изложена в [72, 73, 147]. Предложенные модели с подвижной границей

реакции удовлетворяли эксперименту применительно к редокситами с высокой емкостью по металлу. Размернозависимая по металлу модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными на нанокompозитах с малым содержанием металла.

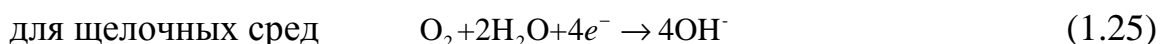
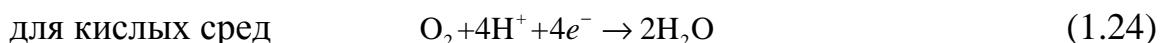
Экспериментально довольно систематизировано изучалось влияние на закономерности динамики процесса таких параметров, как исходная концентрация кислорода, скорость фильтрования, высота слоя композита и температура [33, 62].

### **1.3. Редокс-сорбция на металл-ионообменных нанокompозитах при электрохимической поляризации**

#### **1.3.1. Макрокинетика редокс-сорбции при электрохимической поляризации нанокompозитов**

*Электровосстановление кислорода на компактных металлах (медь, серебро).* Восстановление кислорода – важная электрохимическая реакция, применяющаяся в топливных элементах и электрокатализе [148 - 155], существенна ее роль в коррозионных процессах [156, 157]. Электровосстановление кислорода может служить источником получения устойчивого пероксида водорода [158-160].

Механизм реакции электровосстановления кислорода остается предметом активных исследований. Кинетические параметры процесса и влияние природы электрода и состава раствора в основном установлены для компактных электродов [161-163]. Реакцию электровосстановления кислорода в общем случае можно записать в следующем виде

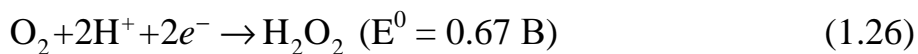


Термодинамически рассчитанное значение равновесного потенциала, относительно стандартного водородного электрода, составляет  $E_{равн} = 1.229$  В для кислого (рН 0) и  $E_{равн} = 0.401$  В для щелочного раствора (рН 14). Но из-за ряда особенностей процесса, таких как низкая плотность тока обмена,



образование промежуточного продукта – пероксида водорода, образование адсорбированных слоев продуктов окисления, растворение кислорода в металле [164], вычисленные значения равновесного потенциала на опыте, как правило, не устанавливаются.

В зависимости от среды процесс протекает по четырех- или двухэлектронному механизму с устойчивым промежуточным продуктом – пероксидом водорода. кислород восстанавливается сразу до воды по четырехэлектронному маршруту (1.24), а по двухэлектронному пути восстановление идет до пероксида водорода с дальнейшим разложением или восстановлением до воды



В четырехэлектронном процессе, свойственном кислым и нейтральным средам, лимитирующей стадией является присоединение первого электрона к молекуле кислорода [162-169]. Однако на серебре и меди, исследуемых в настоящей работе, имеются характерные особенности. Сивер и Кабанов [170] показали, что величина предельного тока зависит от состояния поверхности серебряного электрода. На окисленной поверхности электрода кислород восстанавливается до пероксида водорода, а на частично восстановленной поверхности серебряного электрода восстановление кислорода происходит одновременно и до пероксида, и до воды. Обнаружены [171, 172] тафелевские наклоны, равные  $0.112 \div 0.132 \text{ В}$  в кислых и нейтральных средах. При малых плотностях тока восстанавливается кислород, адсорбированный в форме молекул, а при больших – атомарный кислород [173, 174]. Отмечается зависимость механизма электровосстановления кислорода на серебре от состояния электродной поверхности, от предварительной активации и наличия оксидных пленок или хемосорбированного кислорода [162, 175]. Аналогичные суждения свойственны и медному электроду, на поверхности которого не только в нейтральных и щелочных, но и кислых средах легко образуются поверхностные оксидные соединения [176-185].

Первой стадией восстановления кислорода является его адсорбция с образованием поверхностных металл-кислородных кластеров [186-190]. В катодном процессе участвуют низковалентные ионы металла, возникающие в результате промежуточных реакций или реакций диспропорционирования [191, 192]. Важно и то, что в условиях катодной поляризации металл продолжает растворяться [193-195]. В частности, растворение меди происходит пропорционально содержанию кислорода и включает целый ряд последовательно-параллельных химических и электрохимических стадий с участием ионных и оксидных форм металла [196, 197].

Багоцким [162] приведены свидетельства зависимости кинетики реакции от состояния электродной поверхности, а также от преактивации и присутствия на электроде оксидов или хемосорбированного кислорода. Схожие выводы приводят и зарубежные авторы [175]. По данным спектроскопии комбинационного рассеивания и циклической вольтамперометрии, приведенным Савиновой и др. [198], гидроксил-анионы превращаются в атомарный кислород, адсорбированный на поверхности серебра и впоследствии диффундирующий в электродный объем по схемам



В одной из ранних работ по изучению реакции восстановления кислорода на медном электроде [199] говорится о четырехэлектронном механизме процесса. Восстановление кислорода происходит в насыщенном кислородом электролите на свободной от оксидов поверхности электрода. В этом случае окисление меди приводит к полному покрытию электродной поверхности слоем оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  [200]. Сходные данные были получены в [176], процесс восстановления кислорода на медном электроде изучался в разбавленном сернокислном растворе. На поверхности электрода образовывалась ингибирующая пленка, состоящая из продуктов процесса

восстановления кислорода. Данная пленка может содержать также адсорбированные сульфат-ионы. В работе [177] исследовано поведение поликристаллической меди в боратном буфере, сделано уточнение, что поверхностные оксиды образуются в процессе восстановления кислорода только на предварительно восстановленной меди. Последовательность стадий реакции изменяется при появлении оксидной пары  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .

Кинетический контроль протекания катодной реакции показан в работе [178], проведенной на медном вращающемся дисковом электроде в солянокислом и натрий хлористом растворах. Согласно Кингу [179] скорость восстановления кислорода в нейтральных и слабощелочных растворах зависит от природы пленки, образовавшейся на электроде. В обогащенном кислородом растворе каталитически активная пленка, по-видимому, содержит адсорбированный  $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{адс}}$  и/или субмонослой  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При потенциале образования пленки наблюдается пик в катодной области вольтамперной кривой, показано, что pH приэлектродного слоя увеличивается до 10.

Восстановление кислорода в 0.5 М растворе серной кислоты без перемешивания исследовано в работе [184]. На катодной поляризационной кривой выделяются три различных участка, включающих в себя область предельного тока с четырехэлектронным транспортом, контролируемым диффузией; область со смешанным диффузионо-кинетическим контролем и дополнительным переносом двух электронов вследствие адсорбции анионов; а также область широкого пика, связанного с параллельным протеканием электрохимической и химической реакций. Данные подтверждены методом спектроскопией электрохимического импеданса. Также показано, что размер медного электрода не влияет на вид катодной кривой, описанный в [184], однако может воздействовать на механизм процесса восстановления кислорода в смешанной диффузионно-кинетической зоне [185].

*Электровосстановление кислорода на сложных электродах (металл-полимер, металл-ионообменник).* Активно исследуется реакция

восстановления кислорода на сложных электродах, содержащих каталитические электронопроводные полимерные пленки или пленки с редокс-центрами [201-215]. Обсуждается каталитическая роль полимерных пленок, допированных комплексами кобальта (II) и железа (II). Обнаружено, что лимитирующей стадией является присоединение первого электрона. Существенное влияние оказывают эффекты  $\pi$ -сопряжения полимерной матрицы и перенос заряда с помощью металлических комплексов различной валентности.

Наблюдается тенденция изучения тонкопленочных электродов, нанесенных на инертный углеродный носитель [216-223]. Обнаружено, что на тонкопленочном и компактном платиновом электродах механизм реакции одинаков. На него оказывают влияние как размер металлических частиц, так и наличие оксидных и гидроксидных соединений. Нанометровый размер платиновых частиц облегчает адсорбцию кислорода и способствует протеканию реакции по двухэлектронному пути [224]. Химическим осаждением платины в полипирольную пленку создают протоно- и электропроводящую подложку с повышенными каталитическими свойствами для кислородного электрода [225]. Граница раздела металл/полимер изменяет условия протекания электровосстановления кислорода [226, 227]. Наличие очень мелких частиц платины в полимерной пленке обеспечивает высокий тафелевский наклон (120 мВ). Сделан вывод, что электрохимически-химический механизм восстановления кислорода на массивном платиновом электроде в кислой среде пригоден также для платиновых наночастиц [228]. Отмечен значительный каталитический эффект наноразмерных частиц металла [16].

В работе Тарасевич и др. [229], обнаружена электрокаталитическая активность сульфидных медьсодержащих минералов. Она обусловлена участием в катодной реакции ионов меди (I), связанных с сульфидной серой. Электрокаталитическая активность межмолекулярных комплексов на углеродном пастовом электроде показана в работах [230, 231].

Увеличение тафелевского наклона вдвое на пористом электроде связано с проявлением структурных эффектов [232]. Электрохимически активной поверхностью является лишь четвертая часть внутренних пор [233].

Из вышесказанного следует, что механизм и скорость электровосстановления кислорода определяется не только природой металла, но и его состоянием, способностью к адсорбции и образованию металл-кислородных комплексов, присутствием полимерных редокс- и электропроводящих пленок, содержащих частицы и ионы переходных металлов, величиной частиц и иными факторами. Процесс восстановления кислорода может быть замедлен стадиями переноса электрона [234], диффузии из раствора к поверхности [235-237], адсорбции [238-240] или химическими стадиями [241, 242]. Поэтому реакция катодного восстановления кислорода на сложных композитных материалах таких, как исследуемых в настоящей работе металлсодержащих электроноино-обменниках, требует особого рассмотрения.

Среди известных полимерных матриц (политиофен, полипиррол, полианилин [243-248]) наиболее распространены перфторированные сульфокатионообменные полимерные материалы типа Nafion [228, 249-250], отличающиеся высокой протонной проводимостью. Исследования электрохимической реакции восстановления кислорода наночастицам металла в катионообменной мембране Nafion свидетельствуют о размерной зависимости скорости реакции [175, 251-257]. Авторами [258-262] обнаружено увеличение каталитической активности с уменьшением размера наночастиц благородных металлов, что связывают со структурными дефектами наночастиц. Также уменьшение размера частиц приводит к увеличению площади поверхности, а значит и количества атомов. Отмечается преобладание четырехэлектронного процесса.

Авторы [263], рассматривая влияние размерного эффекта, показали, что восстановление кислорода является структурно-чувствительной реакцией на частицах серебра. Снижение размера частиц серебра оказывает

благоприятное влияние на ход процесса по двухэлектронному механизму, в то время как в [264] на катализаторе, содержащем серебро, преобладающим является четырехэлектронный механизм, характерный для платиновых катализаторов.

Исследования [265-268] медьсодержащих наноконпозитов показали, что они электропроводны и не разрушаются под действием электрического тока, что дает возможность осуществлять окислительно-восстановительные процессы в условиях электрохимической поляризации. По кинетике электровосстановления кислорода на металл-полимерных наноконпозитах накоплен большой экспериментальный материал. Предложены различные модели процесса. В одной из них [269] лимитирующей стадией является диффузионный перенос кислорода к поверхности зерна, причем его восстановление происходит за счет электрохимического процесса при малом вкладе химического. В работе выполнен теоретический расчет значений предельных диффузионных токов, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для электровосстановления на окисленном слое. Дано математическое описание процесса диффузии кислорода к поверхности частиц редокс-сорбента в растворе при наложении внешнего электрического поля в гальваностатическом режиме. При одномерной стационарной диффузии окислителя к зернам НК сферической формы процесс описывается уравнением

$$\frac{2}{R} \frac{dc}{dR} + \frac{d^2c}{dR^2} = 0, \quad (1.30)$$

поверхностная концентрация окислителя выразится в виде

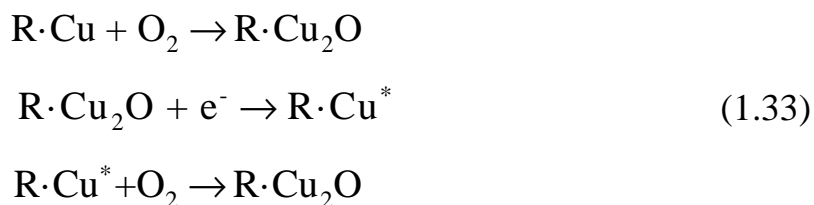
$$c_R = c_0 - \frac{iR_0\delta}{zFD(R_0 + \delta)}, \quad (1.31)$$

а величина предельной плотности тока составляет

$$i_{\text{lim}} = \frac{zFDc_0}{\delta} (1 + \delta/R_0). \quad (1.32)$$

Здесь  $i$  – плотность поляризующего тока,  $z$  – число электронов, принимающих участие в реакции.

В другой модели [270, 271] использовано предположение о существовании предшествующей гетерогенной химической реакции



Основными фактами, свидетельствующими в пользу этого механизма, являются зависимость предельного тока от степени окисления поверхности зерен НК и слабое влияние величины поляризующего тока на количество восстановленного кислорода. Кроме того, следует иметь в виду, что предельный ток на серебросодержащем НК выше, чем на медьсодержащем аналогичной редокс-емкости. Причиной представляется активное химическое окисление фазы медьсодержащего НК, происходящее одновременно с электрохимическим восстановлением кислорода. Необходимо заметить, что ионообменная матрица является не только реакционной средой, но и способствует переносу кислорода к реакционным центрам вследствие того, что гидрофобные зоны полимерной цепи имеют способность к повышенной адсорбции кислорода [221, 272].

Широко распространенными являются катализаторы, содержащие нанодисперсную платину, осажденную на углеродную подложку [224, 273-276]. Первые работы использовали модель плоской и плотноупакованной углеродной структуры [274] и были направлены на изучение зависимости скорости восстановления кислорода от размера платиновых частиц. Выявлено снижение удельной активности, связанное с уменьшением размера частиц, при этом тафелевский наклон увеличивается. Более того, было предположено усиление влияния кристалличности структуры платиновых наночастиц на адсорбцию кислорода при уменьшении их размера.

Исследовано [224] влияние размера наночастиц платины, осажденных на технический углерод, на скорость электрохимического восстановления кислорода. Было обнаружено, что при уменьшении дисперсности металла каталитическая активность незначительно снижается, причем двухэлектронный процесс на допированном платиной техническом углероде практически не осуществляется. По-видимому, высокая активность платиновых частиц определяет скорость электровосстановления кислорода. Авторы [264] исследовали кинетику реакции на композитных электродах Ag/C и Pt/C с равной массовой долей металлов. Для обоих катализаторов наклоны в уравнении Тафеля и плотности тока внутренней диффузии были одного порядка. При этом на Pt/C плотность тока обмена в 10 раз больше, чем на Ag/C.

В последние годы активно изучают композиты наночастиц серебра с углеродом, модифицированные различными группами, в щелочных средах. Каталитически активные по отношению к реакции электровосстановления кислорода материалы получены на многостенных углеродных нанотрубках методами напыленными наночастицами серебра [277] и «выращивания на месте» [278]. На таких катализаторах реакция сопровождается переносом четырех электронов, а удельная активность реакции соответствует процессу на компактном серебре. Аналогичная кинетика наблюдается на промышленном Pt/C катализаторе. Образующийся на многостенных углеродных нанотрубках пероксид водорода способен к последующему разложению, либо дальнейшему восстановлению.

Основанные на наночастицах меди катализаторы используют при электровосстановлении кислорода в нейтральных и щелочных средах [279-283]. Металлические наночастицы электрохимически были осаждены в мембрану Нафион, нанесенную на электродную поверхность стеклоуглерода [279]. Катализатор на основе мембраны обладает наибольшей каталитической активностью и стабильностью в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с чистым стеклоуглеродом и



электродом с нанесенными на поверхность наночастицами меди. Преимущественно реакция протекает через две двухэлектронные стадии. В работе [280] изучен оксид меди (I), осажденный на восстановленном оксиде графена. Высокая электропроводность данного материала связана с двумерной структурой композита и  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода, а химическая активность - со способностью оксида меди (I) к дальнейшему окислению.

### **1.3.2. Динамика редокс-сорбции при электрохимической поляризации нанокompозитов**

В реакции электрохимического восстановления кислорода широко распространены нанокompозиты серебра и меди с ионообменной основой [75]. Высокоемкие по металлу НК обладают электронной и ионной проводимостью и электрохимической активностью, вследствие чего они используются в процессе обескислороживания воды, который представляет собой реакцию химического окисления металла композита и дальнейшее восстановление катодным током продуктов окисления [284]. Также допускается прямое электровосстановление кислорода на поверхности пористого насыпного электрода [285].

Химическое окисление композита значительно влияет на динамику редокс-сорбции кислорода, интенсивность которой зависит как от высоты зернистого слоя композита, скорости протока раствора и величины внешнего поляризующего тока, так и от содержания окисленных форм металла в матрице.

Динамику процесса рассматривали с двух позиций аналогично кинетическим исследованиям. Одна из них отражена в работе [269]. Исследование выполнено на заранее окисленном редокс-сорбенте для сведения к минимуму вклада химической реакции. Основной лимитирующей стадией являлась внешняя диффузия молекулярного кислорода к поверхности зерна НК. Механизм работы сорбционного фильтра описан

уравнением (1.35). Полученное решение характеризует распределение концентрации кислорода и плотности предельного диффузионного тока вдоль слоя НК. Сила тока на слое высотой  $y$  выразится в виде

$$I(y) = I_{\text{общ}} [1 - \exp(-Ay)], \quad (1.35)$$

где  $I_{\text{общ}}$  - ток, необходимый для восстановления всего входящего в колонку сечением  $S_c$  кислорода,

$$I_{\text{общ}} = zFS_c u c_0. \quad (1.36)$$

Полученное решение не учитывает вклада химической стадии и применимо только при полном окислении нанокompозита. Величины токов в этом случае значительно меньше, чем на восстановленном НК, а это ставит под сомнение предельно диффузионный режим процесса.

Исследование динамики восстановления кислорода на зернистом слое НК выполнено в двухступенчатом электролизере в работе [286]. На начальном этапе эксперимента парциальные токи на ячейках отличались по величине, затем сблизились и до конца опыта оставались неизменными. Выравнивание токов объясняется формированием на ступенях единого фронта движения оксидов, исходя из предположения о замедленной гетерогенной реакцией между кислородом и медью. Данных исследований недостаточно для описания динамики катодного восстановления кислорода на химически активных медьсодержащих нанокompозитах.

Наличие градиента концентрации кислорода в протекающем через насыпной слой растворе ставит вопрос подбора оптимальной формы и положения токоподвода к зернистому слою НК [285]. Наиболее эффективно проявил себя токоподвод расположенный вдоль всего зернистого слоя. При таком расположении электрическое поле распределяется однородно по всей высоте слоя, что приводит к образованию газообразного водорода на участках с низкой концентрацией кислорода. При разделении слоя на ступени малого размера и поляризации каждой собственным током возможно уменьшение влияния градиента концентрации окислителя. В работе [287] представлена простейшая математическая модель, описывающая данный

процесс и исходящая из предположения о внешней диффузии как единственной лимитирующей стадии.

#### **1.4. Практическое удаление примесей ионов тяжелых металлов и растворенного кислорода из водных сред**

*Удаление примесей ионов тяжелых металлов.* Явление редокс-сорбции может быть положено в основу селективного извлечения ионов тяжелых металлов из многокомпонентных сред путем их химического восстановления до нульвалентного состояния и накопления в ионообменной матрице.

Проблема разделения и извлечения одного компонента из смеси решается с помощью различных методов, которые основаны на специфических взаимодействиях между этим компонентом и его физической и/или химической средой.

В частности, для разделения водных растворов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  существует различные методы:

- Селективное или электрохимическое восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  для получения металлической меди из-за значительной разницы электродного потенциала по сравнению с  $\text{Zn}^{2+}$  [288];
- Преобразование одного из ионных компонентов в малорастворимую форму с последующим разделением (осаждением) [289, 290];
- Сорбция на подходящих сорбентах [291-293];
- Экстракция [294, 295].

В промышленном масштабе относительно простые методы восстановления или осаждения подходят только в случае концентрированных растворов. Для разбавленных растворов необходимо предварительное концентрирование. Предварительное обогащение может быть, например, достигнуто посредством процесса сорбции-десорбции с применением сильно эффективного десорбирующего агента. Посредством этого можно получить минимальный объем с высокой концентрацией. Подходящие ионообменные материалы могут быть использованы для предварительного

концентрирования. Наиболее предпочтительный компонент концентрируется и извлекается на стадии регенерации [291, 292, 296-300]. Несколько методов было описано для сорбции цветных металлов из различных сложных смесей, таких как морская вода, рассолы и т.д., сопровождающихся элюированием ионов с помощью HCl [298]. Подходящие адсорбенты с высокой селективностью по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть изготовлены, например, из вторичного полиэтилена и олигомера ди-(2-метакрилоил 1-хлорметил)-метилфосфоната. Другой способ извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из слабокислых сточных вод - с помощью полиэтилен/полиаминового сорбента [292]. Регенерация посредством эффективного классического восстановителя (например, серной кислоты) дает раствор, содержащий целевой металл в ионной форме, но может преобразовать ионообменник в нежелательную форму (например,  $\text{HSO}_4^-$ -форму). Преимущество восстановительного метода - целевой металл превращается в другую химическую форму и ионообменник сохраняет свою первоначальную форму.

Наиболее актуально безреагентное выделение ионов тяжелых металлов путем сорбции и ионного обмена [283, 301-308]. При выделении веществ из многокомпонентных растворов имеет смысл применять бифункциональные сорбенты, в которых параллельно происходит ионный обмен и комплексообразование, либо смесь ионитов различного состава [303, 305, 309, 310]. Существует способ извлечения никеля из использованных растворов после химического никелирования. Металл выделяется на комплексах – иминодиацетатных ионообменниках с их последующей регенерацией [311]. Комплексообразование переходных металлов дает возможность увеличить эффективность сорбции и выделения их из многокомпонентных растворов на данных сорбентах. Например, на карбоксильном катионообменнике в  $\text{NH}_4^+$ -ионной форме возможно селективное извлечение ионов металла при предварительном переводе их в аммиачные комплексы.

*Области применения металл-ионообменных нанокompозитов.* Металл-полимерные нанокompозиты – функциональные композитные материалы нового поколения перспективны для решения целого ряда химико-технологических задач. Благодаря высокой сорбционной, реакционной и каталитической активности наночастиц металла и наличию полярных групп НК на основе ионообменников успешно используются в сорбции и катализе [75, 312-315].

Железогидрозакисные нанокompозиты являются превосходными сорбентами таких загрязняющих природу веществ как мышьяка, фосфатов, тяжелых металлов [316-318]. Бактерицидную активность серебра можно применить в водоочистных и обеззараживающих нанокompозитных фильтрах [319-321]. Нанокompозиты находят применение в топливных элементах [322].

Наночастицы благородных металлов в ионообменниках используются как катализаторы в органическом и неорганическом синтезе [323-331]. В частности, в присутствии гидроксидов переходных металлов в биполярных мембранах увеличивается диссоциация воды на несколько порядков [332]. Причиной исключительной активности металлсодержащих композитов на ионообменной основе является их бифункциональная природа, заключающаяся в совместном действии металлических и кислотных групп [327, 333, 334]. Больше количество примеров использования нанокompозитов в органическом синтезе представлено в обзоре [313].

Применение нанокompозитов в электрохимических сенсорах позволяет определять концентрации веществ с точностью до миллиардных долей (ppb). Допирование металлом обеспечивает развитую поверхность большой площади и повышенные электропроводные свойства [335, 336]. Протонпроводящие мембраны типа Нафион, импрегнированные платиновыми наночастицами используют в качестве твердых электродно-электролитных блоков в топливных элементах [337]. Мембраны модифицируются различными неорганическими допантами (например, оксидами металлов и неметаллов) для улучшения их свойств [75, 338-340].

Центральным прикладным направлением использования металл-ионообменных нанокомпозитов является редокс-сорбция. Композитные материалы не только способны к простой сорбции из жидких и газообразных фаз за счет обмена ионов, но и к фиксации веществ за счет окислительно-восстановительных реакций с металлическим компонентом. Нанокомпозиты активно применяются для поглощения кислорода из водных растворов [62, 76, 82].

*Удаление растворенного в воде кислорода.* Воду, содержащую растворенный молекулярный кислород, нельзя считать чистой. Являясь чрезвычайно сильным окислителем, молекулярный кислород может выступать как химически активный реагент в ряде окислительно-восстановительных реакций, так и как примесный коррозионный и конкурирующий агент. Поэтому он нежелателен во многих физико-химических процессах. Более того, кислород стимулирует развитие микрофлоры в воде. Из-за всего вышесказанного проблеме удаления кислорода из воды уделяют огромное внимание. Особенно важна защита металлов и сплавов от коррозии с кислородной деполяризацией. В растворенном состоянии в водных и неводных средах, соприкасающихся с атмосферой, всегда присутствует кислород. Каждый год кислородная коррозия наносит колоссальный ущерб металлическим объектам [76, 341]. Большое количество отраслей промышленности заинтересованы в разработке быстрого, эффективного и недорогого способа удаления кислорода. Вода тепловых сетей не должна содержать более 20 мкг/л растворенного кислорода (20 ppb) [342]. В более прецизионных отраслях (атомная энергетика, микроэлектроника) предъявляют требования ~ 1 мкг/л [76].

Существуют различные способы деоксигенации воды, основанные на физических и сорбционных процессах, на химических реакциях с поляризацией или без электрического тока [343-345]. Глубиной обескислороживания выделяются методы, в основу которых положено

восстановление кислорода водородом на палладиевом катализаторе на пористой полимерной матрице [76, 344, 346-351]



Электрохимические методы обескислороживания воды относят к числу безреагентных способов. Они способны обеспечить непрерывность процесса [352]. В [353] предложен каталитический метод обескислороживания атомарным водородом выделяющимся при электролитическом разложении воды на катоде, который представляет из себя мембрану с двусторонне нанесенным слоем палладия или платины. В таких условиях электрическое сопротивление ионообменных мембран уменьшается и омические потери значительно снижаются. Экономическая составляющая существенно ограничивает применение данного метода.

Альтернативным являются способы, базирующиеся на восстановлении кислорода наночастицами химически активных металлов (Cu, Bi, Ag) или их гидроксидами низшей степени окисления ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), осажденными в пористые ионообменные матрицы [33, 76, 354-357]. Эти материалы отличаются высокой емкостью по кислороду и способны фиксировать продукты окисления внутри ионообменной матрицы. Проточные нанокompозитные фильтры не требуют дополнительных источников электроэнергии и водорода, что необходимо для каталитических методов.

## 1.5. Заключение

Из приведенного обзора литературы следует, что ионообменные пористые материалы являются эффективными реакторами для синтеза наночастиц металлов. Процесс получения и изучения свойств данных материалов освещен в большом количестве работ, в некоторых анализируется проявление одновременно металлических и ионообменных свойств, однако бифункциональная природа нанокompозитов требует рассмотрения вклада каждого из компонентов в общий процесс как с точки

зрения механизма, так и приложения к решению практических задач. Очень важна эволюция и наночастиц металла, и функциональных групп ионообменника. Как правило, целевым компонентом считаются частицы металла нанометрового размера, в то же время ионогенные центры не только обеспечивают получение равномерно распределенных и обособленных наночастиц металла, но и могут быть активными участниками химической реакции. Основными факторами, определяющими эффективность процесса, являются природа и параметры металлического компонента, а также его количество и степень заполнения объема матрицы. Объединение наночастиц в связанные электропроводящие агрегаты может как повысить химический отклик композита, так и создать диффузионные ограничения транспорта реагентов.

Из обзора литературы следует, что основным достижением было построение моделей макрокинетики и динамики стадийного окисления в металл-ионообменниках. При достаточной общности в моделях не учтен вклад внешней диффузии.

Предложенные теоретические модели процесса в условиях наложенного внешнего электрического тока не позволяют в строгой количественной форме описать закономерности восстановления кислорода на катодно поляризуемом химически активном зернистом слое металл-ионообменника. Возникает проблема установления роли размера металлических частиц в электрохимических свойствах получаемых материалов.

Решение такого рода физико-химических проблем восстановления и электровосстановления кислорода будет способствовать совершенствованию сорбционных и электромембранных способов глубокого обескислороживания воды.



## ГЛАВА 2

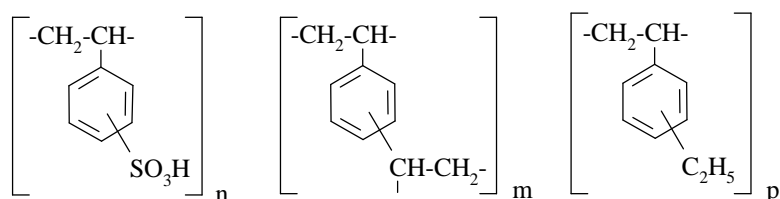
### МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОСТРУКТУР

В главе дается описание основных исследуемых нанокомпозитов металл (Cu, Bi, Ni, Ag) - ионообменник КУ-23. Приводятся способы их получения, регенерации и определения физико-химических характеристик: емкости по противоионам и металлу, данные о размерах частиц металла и распределении по матрице, химической активности НК в отношении растворенного в воде кислорода.

#### **2.1. Исследуемые нанокомпозиты металл (Cu, Bi, Ni, Ag)-ионообменник [33, 358-361]**

Среди предварительно исследованных нанокомпозитов [33, 358-361], содержащих металлические компоненты (Cu, Bi, Ni, Ag) на полимерных основах (сульфокатионообменник КУ-23, сульфоуголь СКС-3), были выбраны материалы, наиболее существенно отличающиеся химической активностью в отношении растворенного в воде кислорода. Основными объектами исследования служили гранулированные (зернистые) металлсодержащие нанокомпозиты (Cu, Ag), представляющие собой ионообменные матрицы с осажденными наночастицами металла и продуктами их окисления. В качестве матрицы был выбран макропористый сульфокатионообменник КУ-23. Наиболее химически активным металлом была медь. Такой медьсодержащий НК известен как электроноинообменник ЭИ-21 и был ранее промышленно изготовлен [362], характеризовался объемным распределением частиц меди. Для ряда целей он был синтезирован лабораторным способом. Также часть измерений проводилась на синтезированном НК с равномерно распределенным металлом по поверхности гранулы матрицы.

Основой исследуемых нанокomпозитов служил макропористый сульфокатионообменник, сополимер стирола и дивинилбензола КУ-23 15/100 С (табл. 2.1), элементарное звено которого имеет строение



Ионитовая основа инертна по отношению к кислотам, щелочам, окислителям и имеет высокую термическую [363] и механическую устойчивость. Макропористость матрицы обеспечивает осмотическую стабильность и необходимый набор кинетических свойств.

**Таблица 2.1.**

Физические и химические нормативы КУ-23 15/100 С [362].

Фиксированная группа	R – SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ионообменная емкость, мэкв/см <sup>3</sup> гранульного объема	1.25
Удельный объем в Н <sup>+</sup> - форме, см <sup>3</sup> /г	3.8
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	30 – 40
Характерный диаметр пор, нм	10 – 100
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.4 – 0.6
Доля пор	0.3 – 0.6
Диаметр гранулы, мм	0.5 – 1.5

Металлические частицы диспергированы в порах и на поверхности зерна НК промышленного образца. Эксперименты проводились на НК с размером зерен  $0.5-1.0 \cdot 10^{-3}$  м. Характеристика используемых в работе НК представлена в табл. 2.2.

В экспериментах по исследованию влияния количества внедренного металла на кинетику восстановления кислорода редокс-емкость варьировалась от 1 до 10 мэкв на 1 см<sup>3</sup> насыпного слоя сорбента. Максимальное количество внедренного металла на порядок превышает ионообменную емкость, что достигается благодаря повторению циклов

осаждения в матрицу с последующим освобождением ионогенных центров после восстановления металла.

**Таблица 2.2.**

Емкость по металлу  $\varepsilon_{Me^0}$  нанокompозитов  $Me^0 \cdot KY-23$ . Емкость по противоионам  $H^+$  для каждого образца  $\varepsilon_{H^+} = 1.05$  мэкв/см<sup>3</sup>.

Нанокompозит $Me^0 \cdot KY-23 (H^+)$	Редокс-пара	Стандартный потенциал $E_{Me^{z+}/Me^0}^0, В$	Емкость $\varepsilon_{Me^0}$ , мэкв/см <sup>3</sup>	
			$H^+$ -форма	$Na^+$ -форма
$Ag^0 \cdot KY-23$	$Ag^+/Ag^0$	0.799	$0.80 \pm 0.03$	$0.99 \pm 0.04$
$Cu^0 \cdot KY-23$	$Cu^{2+}/Cu^0$	0.337	$1.02 \pm 0.06$	$1.02 \pm 0.06$
$Bi^0 \cdot KY-23$	$Bi^{3+}/Bi^0$	0.215	$0.93 \pm 0.09$	$0.90 \pm 0.09$
$Ni^0 \cdot KY-23$	$Ni^{2+}/Ni^0$	-0.250	—	$1.12 \pm 0.03$

В ряде экспериментов были использованы и другие, помимо KY-23, ионообменные носители металлов (МФ-4СК, Purolite A109, Purolite A107, Fuji PEI CS-07, Duolite A7, Duolite A365, Amberlite IRA-35) и активные угли (Norit 30, БАУ, СКС-3). Целесообразность их использования обоснована в главах 5 и 7.

## 2.2. Физико-химические принципы и технология получения нанокompозитов [33, 361, 364-368]

### Физико-химические принципы [33]

Выполненные нами исследования [33, 361, 364-368] по химическому и электрохимическому осаждению металла в ионообменные матрицы показали целесообразность химического метода ввиду возможности объемного распределения наночастиц металла, что важно для изучаемого процесса редокс-сорбции кислорода.

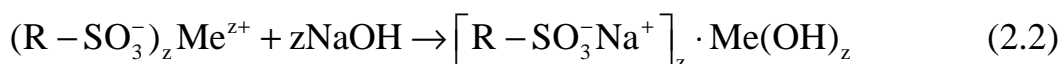
Химическое осаждение металлов в ионообменные матрицы проводили по механизму ионообменного насыщения и реагентного восстановления [62]. Матрица ионообменника селективно проницаема по отношению к ионам с зарядом определенного знака. Концентрация противоионов в ионообменнике больше, чем в растворе, а одноименно заряженных с матрицей ионов (коионов) меньше.

Наиболее распространенным методом синтеза нанокomпозитов металл-ионообменник является последовательное насыщение катионами металла путем ионного обмена, их восстановление и перевод полученного композита в нужную ионную форму (1.5) – (1.7).

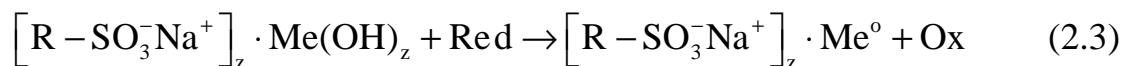
Для химического внедрения металла в ионообменную основу использовался водный раствор соли металла. При взаимодействии ионов металла с катионообменником в водородной форме они диффундируют внутрь матрицы, а затем фиксируются вблизи ионогенных групп в качестве противоионов. Процесс ионообменного насыщения происходит по схеме



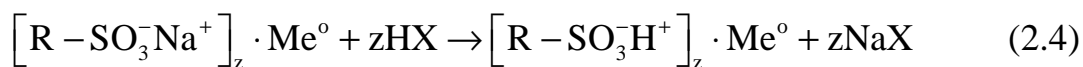
Как видно из (2.1), в ходе реакции происходит подкисление среды, что делает возможным протекание обратного процесса перевода ионообменника в водородную форму. За один цикл насыщения возможно введение катионов металла в количестве, не превышающем суммарную ионообменную емкость. После чего следует обработка катионообменника в ион-металлической форме раствором гидроксида (например, NaOH) для формирования в полимере малорастворимых гидроксидов, расположенных около ионогенных центров. Ионообменную реакцию представим в виде



Путем обработки композита раствором восстановителя из прекурсора (малорастворимого гидроксида) возможно осаждение металла в собственную фазу



Завершается синтез переводом ионообменной матрицы в начальную ионную форму

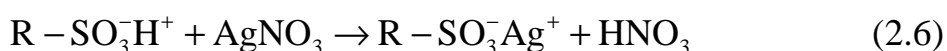
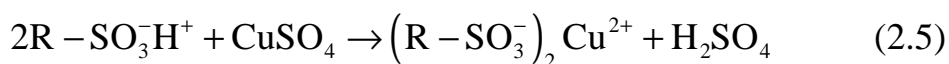


Повторное проведение цикла (2.1) - (2.3) приводит к получению материала  $[R - SO_3^-H^+]_z \cdot Me_n^0$ .

## Технология синтеза [33]

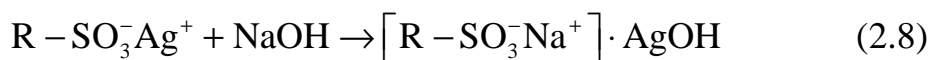
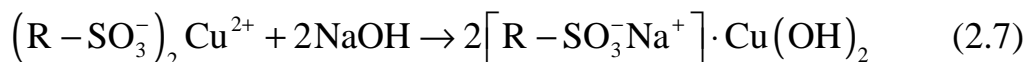
*Кондиционирование ионообменника.* Для химического осаждения металла в ионообменную матрицу ее предварительно подготавливали. Первоначально сухую ионообменную матрицу подвергали набуханию в насыщенном растворе хлорида натрия в течение суток [369-371]. Затем следовало кислотно-основное кондиционирование. Оно заключалось в последовательном пропускании через матрицу 5% растворов щелочи (гидроксида натрия) и соляной кислоты, чередуя кислотные и основные циклы промывкой обессоленной водой. Кондиционирование катионообменников начинали с обработки щелочью, анионообменников – кислотой. При изучении кинетических и динамических закономерностей взаимодействия композита металл-ионообменник с кислородом наиболее воспроизводимые результаты получаются, когда перед кислотно-основным кондиционированием проводится окислительно-восстановительное [372]. Сущность окислительно-восстановительного кондиционирования заключается в том, что набухшая смола последовательно обрабатывается окислителем (0.05 М FeCl<sub>3</sub>), 1 М раствором соляной кислоты до отсутствия катионов трехвалентного железа в фильтрате (анализ по тиоцианат-ионам) и восстановителем (0.345 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 0.625 М NaOH).

*Насыщение ионами металла (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) и их восстановление.* После предварительной подготовки ионообменника становится возможным введение металлического компонента. Ионы металла (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) вводили по реакции насыщения

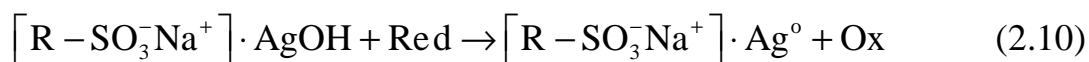
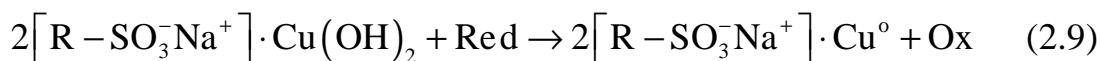


При получении композитов, в которых металл образует малорастворимый гидроксид (гидроксидсодержащие ионообменники), после введения иона-прекурсора проводили реакцию химического осаждения металла в гидроксидной форме (2.2). Для этого обрабатывали ионообменную

смолу раствором гидроксида натрия без восстановителя [355, 373]. Так получают металлгидрозакисные электроноинообменники



Гидроксид металла восстанавливали до нульвалентного металла в ходе окислительно-восстановительного превращения (2.3)



*Синтез медьсодержащих нанокмозитов с объемным распределением меди.* Исходными растворами для синтеза медьсодержащего электроноинообменника ЭИ-21 [374] являются:

1. 6 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 2.5 %  $\text{NaOH}$ : 2.5 г  $\text{NaOH}$  растворяют в 97.5 мл воды, затем 6 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  растворяют в 94 мл приготовленного раствора  $\text{NaOH}$ .
2. 6 % раствор  $\text{CuSO}_4$ : 6 г  $\text{CuSO}_4$  растворяют в 94 мл воды.
3. 6 % раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 3 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность 1.8-1.9 г/мл) растворяют в 94 мл воды.

Основные этапы насыщения-восстановления меди при синтезе ЭИ-21 заключаются в следующем:

1. Обработка щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (для всех циклов, кроме первого).
2. Отмывка обессоленной и обескислороженной водой (для всех циклов, кроме первого).
3. Обработка раствором  $\text{CuSO}_4$ .
4. Отмывка дистиллированной водой.
5. Обработка щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .
6. Отмывка обессоленной и обескислороженной водой.
7. Обработка раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
8. Отмывка обессоленной и обескислороженной водой.

Схема технологической установки для получения электроноинообменника приведена на рис. 2.1.

*Основные процедуры синтеза:*

1. Обработка щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (для всех циклов, кроме первого). Раствор восстановителя пропускали через колонку (рис. 2.1) с ионообменником сверху вниз с линейной скоростью 5 м/ч. Необходимо 8 объемов раствора восстановителя на 1 объем смолы. Продолжительность пропускания 60 мин. Полнота восстановления смолы раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  контролировалась следующим образом: при добавлении к пробе фильтрата рабочего раствора  $\text{CuSO}_4$  должен образоваться осадок красно-бурого цвета.

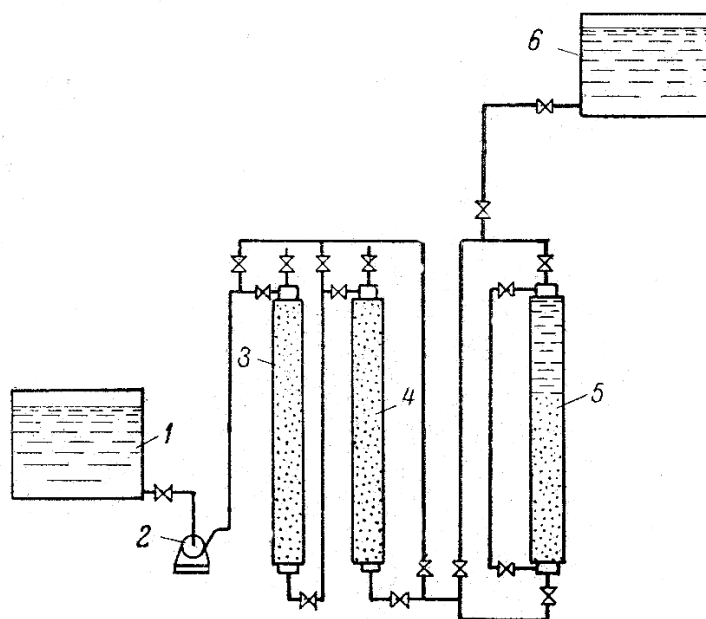
2. Отмывка дистиллированной водой. В течение ~60 мин. воду пропускали через колонку с линейной скоростью 10 м/ч сверху вниз. Необходимо 10 объемов воды на 1 объем катионообменника. Контроль полноты отмывки: при добавлении к пробе фильтрата рабочего раствора  $\text{CuSO}_4$  не должен образовываться осадок красно-бурого цвета.

3. Обработка раствором  $\text{CuSO}_4$ . Раствор  $\text{CuSO}_4$  пропускали снизу вверх при четных циклах и сверху вниз при нечетных циклах с линейной скоростью 5 м/ч. Необходимо 5 объемов раствора соли на 1 объем смолы. Продолжительность 30-40 мин.

4. Отмывка дистиллированной водой. Вода пропускалась через колонку сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Необходимо 5 объемов воды на 1 объем смолы. Продолжительность 30 мин.

5. Обработка щелочным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Раствор восстановителя пропускали снизу вверх при четных циклах и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Необходимо 5 объемов раствора восстановителя на 1 объем смолы. Продолжительность 30-40 мин.

6. Отмывка обессоленной и обескислороженной водой. Вода пропускалась через колонку сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество расходуемого раствора: 10 объемов воды на 1 объем ионообменника. Продолжительность 60 мин.



**Рис. 2.1.** Схема установки для получения НК: 1 – конденсаторный бак; 2 – электронасос; 3 и 4 – обессоливающий и обескислороживающий фильтры; 5 – фильтр для получения НК; 6 – реактивный бак [373].



Операции по пунктам 4, 5, 6 и 7 представляют собой цикл обработки смолы. Обычно проводится до 10 циклов.

7. Обработка раствором  $H_2SO_4$ . После синтеза нанокompозита необходимой емкости следует перевести его в рабочую  $H^+$ -форму. Проводили обработку полученной смолы 6% раствором  $H_2SO_4$ , обескислороженным Ar в течение 15 мин. Раствор  $H_2SO_4$  пропускали снизу вверх со скоростью 5 м/ч до выравнивания концентраций исходного и выходящего фильтрата. Время пропускания около 2 часов.

8. Отмывка дистиллированной и обескислороженной водой, как в п. 6. Степень отмывки контролируется по изменению pH раствора, вытекающего из колонки.

Итак, при первой посадке меди катионообменник находится в  $Cu^{2+}$ -форме. При обработке дитионитом натрия переходит в  $Na^+$ -форму, а катионы меди восстанавливаются до металлической фазы и за счет Ван-дер-ваальсового взаимодействия адсорбируются на поверхности и в порах ионообменной матрицы вблизи функциональных центров. Количество осажденного металла в НК (от 1 до 10 и выше мэкв/см<sup>3</sup>) возможно регулировать путем варьирования числа циклов ионообменного насыщения - восстановления.

*Синтез медьсодержащих нанокompозитов с распределением меди по поверхности.* Синтез проводился в статических условиях по методике, описанной в [375]. Указанный метод выбран по причине того, что ионообменник одновременно приводится в контакт с медносulfатным раствором и раствором восстановителя, катионы металла практически не успевают диффундировать внутрь полимерной основы и восстанавливаются на ее поверхности, за счет чего и происходит меднение.

При синтезе НК с металлической медью, распределенной по поверхности, проводилась предварительная подготовка sulfокаатионообменника КУ-23. Она представляет собой перевод матрицы в натриевую ионную форму, сенсбилизацию и активацию поверхности

катионообменника. Предварительная подготовка необходима, так как в процессе сенсibilизации создаются условия, увеличивающие сорбцию атомов активатора. При активации формируются новые поверхностные каталитически активные центры, инициирующие процесс автокаталитического восстановления металла.

В  $\text{Na}^+$ -форму катионообменник переводился путем обработки 0.1 М раствором  $\text{NaOH}$  и дальнейшей отмывки дистиллированной водой. Сенсibilизация осуществлялась с помощью солянокислого раствора  $\text{SnCl}_2$  концентрацией 20 г/л, во время гидролиза которого при контакте с солянокислым раствором  $\text{PdCl}_2$  концентрацией 0.5 г/л на поверхности сорбента формируются комплексы, необходимые для сорбции атомов активатора.

В ходе меднения 1 мл сорбента помещали в коническую колбу объемом 250 мл и заполняли 100 мл рабочего раствора. Устойчивая медная пленка на поверхности катионообменника образовывалась при следующем составе рабочего раствора: 0.1 М  $\text{CuSO}_4$ , 0.2 М  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 0.1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.4 М  $\text{NaOH}$ . В качестве восстановителя использовался формалин с содержанием муравьиного альдегида 40%. Расход: 10 мл восстановителя на 1 мл ионообменника КУ-23 15/100 С.

*Регенерация.* Одной из важных проблем применения нанокompозитов является их регенерация, то есть возобновление их редокс-функции. Регенерация медьсодержащих НК по-существу представляет собой первый цикл синтеза НК согласно процедуре, описанной в разделе 2.2.

В качестве восстановителя использовали 6% раствор  $\text{NaHSO}_3$  в 2.5%  $\text{NaOH}$ . Свежий щелочной раствор дитионита натрия пропускали через колонку диаметром  $1.2 \cdot 10^{-2}$  м сверху вниз с линейной скоростью 2.5 м/ч. Было израсходовано 20 объемов восстановителя на 1 объем нанокompозита, продолжительность пропускания 60 мин. Затем материал отмывали от дитионита натрия и продуктов восстановления дистиллированной водой в течение ~40 мин. Воду через колонку пропускали сверху вниз со скоростью

10 м/ч. О завершенности отмывки судили при добавлении к пробе колоночного фильтрата 5% раствора  $\text{CuSO}_4$ ; промывание вели до отсутствия буро-красного осадка оксида меди (I).

После регенерации почти вся медь находится в металлической форме и адсорбируется в порах и на поверхности полимерной матрицы. При необходимости вместо ионной натриевой формы использовали НК в водородной форме путем его обработки обескислороженным 0.1 М серноокислым раствором с дальнейшей отмывкой обескислороженной водой от необменно поглощенной кислоты.

*Синтез серебрясодержащих нанокомпозигов.* Получение композитов с наночастицами серебра проводили с помощью растворов сильных восстановителей, таких как дитионит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  и гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  [376]. Процесс состоял из трех этапов:

1. Первоначально ионообменник насыщали раствором соли металла. Для чего ионообменник в  $\text{H}^+$ -форме приводили в контакт с 0.05 М раствором  $\text{AgNO}_3$  в расчете восьмикратного избытка раствора на один объем загрузки смолы согласно общей технологии синтеза [33] и выдерживали при температуре  $\sim 20^\circ \text{C}$  в течение  $\sim 12$  ч. На данной стадии происходит обмен противоионов водорода функциональных сульфогрупп на ионы  $\text{Ag}^+$  внешнего раствора. Затем смолу отмывали дистиллированной водой от необменно поглощенных ионов. Процесс продолжали до отсутствия катионов серебра в промывных водах (отсутствие осадка  $\text{AgCl}$  при добавлении раствора хлорида натрия).

2. Следующий этап состоял в образовании малорастворимого серебрясодержащего соединения (прекурсора) в ионообменной фазе. Смолу в  $\text{Ag}^+$ -форме обрабатывали 1.6 М раствором  $\text{KCl}$ . Данный этап определяет размер частиц осажденного металла и предотвращает образование комплексов  $[\text{AgN}_2\text{H}_4]^+$ , снижающих эффективность процесса восстановления.

3. Завершает процесс синтеза этап восстановления (осаждения) серебра. В отсутствии принудительного перемешивания монослой зерен

восстановили при нормальных условиях. По окончании синтеза НК оставляли в растворе восстановителя для препятствия окисления металла кислородом воздуха. Последующая операция отмывки дистиллированной водой от восстановителя и переводение смолы в  $H^+$ -форму проводилась непосредственно перед кинетическими исследованиями.

*Синтез висмут- и никельсодержащих нанокompозитов.* Композиты на основе висмута и никеля получали в статических условиях по технологии, аналогичной описанной выше для серебросодержащих нанокompозитов, но без образования прекурсора. Составы растворов ионообменного насыщения и восстановителя приведены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3.**

Состав раствора насыщения и восстановителя ионов металлов.

Нанокompозит	Раствор насыщения	Раствор восстановителя
$Ag^0 \cdot KY-23$	0.05 M $AgNO_3$	0.34 M $N_2H_4$ + 0.63 M $NaOH$
$Cu^0 \cdot KY-23$	0.3 M $CuSO_4$	0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M $NaOH$
$Bi^0 \cdot KY-23$	0.06 M $Bi(NO_3)_3$	0.52 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M $NaOH$
$Ni^0 \cdot KY-23$	0.05 M $NiCl_2$	0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M $NaOH$

### 2.3. Определение редокс-емкости и структуры нанокompозитов [33]

#### Определение редокс-емкости

Для определения емкости  $\epsilon_{Me^0}$  нанокompозита по металлу  $1 \text{ см}^3$  зерен НК погружали в круглодонную колбу, нагреваемую на водяной бане, и подвергали последовательной четырехкратной обработке 10 мл 10% раствора азотной кислоты до полного окисления металла и перехода его в раствор. Затем порции собрали в колбу, объем доводили до метки дистиллированной водой.

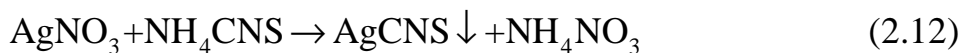
Емкость по металлу  $\epsilon_{Me^0}$  (мэкв/см<sup>3</sup>) в образце НК выражается формулой

$$\epsilon_{Me^0} = \frac{C_T V_T V_p}{V_{обр} V_{ал}}, \quad (2.11)$$

где  $C_T$  – концентрация титранта, мэкв/л;  $V_T$  – объем титранта, мл;  $V_p$  – суммарный объем раствора, мл;  $V_{обр}$  – анализируемый объем зерен в образце нанокompозита, см<sup>3</sup>;  $V_{ал}$  – объем титруемой аликвоты, мл.

*Определение емкости по меди.* Аликвоту раствора ионов меди нейтрализовали от избытка азотной кислоты аммиачным раствором до образования характерной синей окраски аммиачных комплексов меди. Затем содержимое колбы оттитровывалось раствором трилона Б (ЭДТА), используя индикатор мурексид [374].

*Определение емкости по серебру.* Концентрацию серебра измеряли титриметрически согласно [376]. В основе указанного метода лежат реакции



При выпадении малорастворимой соли  $\text{AgCNS}$  в осадок (когда все катионы серебра окажутся оттитрованы), под воздействием избытка  $\text{NH}_4\text{CNS}$  раствор окрашивается в характерный для тиоционата железа красный цвет. В конечной точке титрования коллоидный раствор роданида серебра коагулирует и мутный раствор над осадком становится прозрачным. Осадок адсорбирует небольшое количество ионов серебра, вследствие чего красная окраска появляется до достижения точки эквивалентности, но она исчезает ввиду реакции между катионами серебра и роданидом. Титрование заканчивается при появлении стабильной красной окраски  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  не исчезающей при активном перемешивании.

*Определение емкости по висмуту.* Подкисленный анализируемый раствор титровали раствором ЭДТА в присутствии пирокатехинового фиолетового до перехода синей окраски в лимонно-желтую [377].

*Определение емкости по никелю.* Количественное содержание катионов  $\text{Ni}^{2+}$  выполняли титриметрически раствором ЭДТА с мурексидом в качестве индикатора до появления ярко-фиолетовой окраски [378].

*Определение ионообменной емкости.* Ионообменную емкость ионообменника определяли согласно [370]. С этой целью 2 мл насыпного

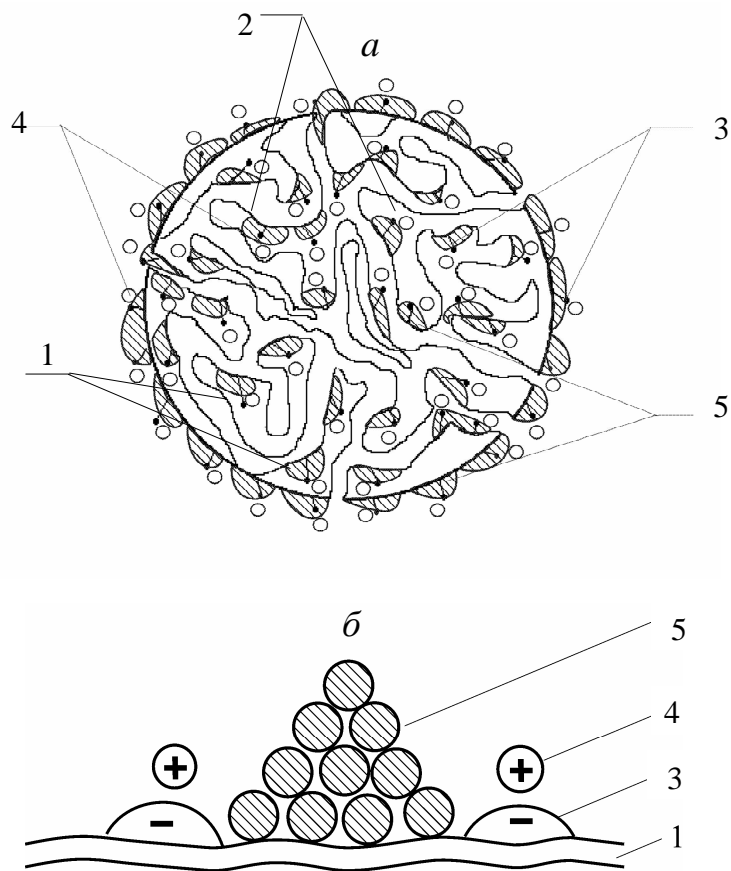
слоя ионообменника в  $H^+$ -форме помещали в 50 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия. Затем систему выдерживали сутки при постоянной температуре  $T=298\pm 0.5$  К до завершения ионообменных процессов. После определяли количество ионов водорода, находящихся в исходном образце ионообменника. Раствор анализировали на содержание  $OH^-$ -ионов раствором фиксанала соляной кислоты с метиловым оранжевым в качестве индикатора. Определение ионообменной емкости металл-ионообменного НК по данной методике провести нельзя, поскольку металл может взаимодействовать с гидроксидом натрия. Поэтому набухший нанокompозит в водородной форме помещали в 0.1 М и 1.0 М растворы сульфата натрия. Трое суток система находилась при постоянной температуре  $T=298\pm 0.5$  К. Затем раствор анализировали на содержание ионов водорода раствором гидроксида натрия известной концентрации с индикатором метиловым оранжевым.

### **Определение структуры нанокompозитов**

Металлические частицы, вводимые в зерно ионообменника КУ-23, диспергированы в порах и на его поверхности. Металл занимает отдельные участки в порах, преимущественно локализуясь около функциональных групп (рис. 2.2).

*Рентгенофазовый анализ.* С использованием рентгенофазового анализа возможно установление природы кристаллических продуктов окисления металл-ионообменного НК. Принцип проведения рентгенофазовых исследований описан в [379], где указаны методика съемки и расшифровки дифрактограмм. Спектры снимали на дифрактометре УРС-50 ИМ при режиме на трубке: напряжение 35 кВ, сила тока 10 А. Определяли значение областей когерентного рассеяния (ОКР) металлических частиц.

Образцы нанокompозитов готовили путем перевода  $\sim 40$  зерен НК в мелкодисперсное состояние и нанесения полученного порошка на предметное стекло, используя вазелин как связующее вещество. Съемку



**Рис. 2.2.** Схематическое представление гранулы (*а*) и порового фрагмента (*б*) нанокompозита. 1 – полимерная цепь ( $R$ ), 2 – микропора, 3 – функциональная группа ( $-\text{SO}_3^-$ ), 4 – противоион ( $\text{H}^+$ ), 5 – медный центр ( $\text{Cu}^0$ ) [33].

проводили на дифрактометре Thermo ARL EXTRA (Thermo Fisher Scientifics) с длиной волны  $\lambda$ , отвечающей медному излучению, в интервале углов  $2...70^\circ$  при скорости развертки  $2^\circ$  в минуту. Фазовые продукты, имеющие кристаллическую структуру, идентифицировали путем сравнения полученных межплоскостных расстояний  $d$  со справочными величинами [380]. Размеры  $D$  области когерентного рассеяния вычислили по уравнению [381]

$$(\beta \cos \Theta)^2 = \left( \frac{\lambda}{D} \right)^2 + 16 \frac{\Delta d}{d \sin \Theta}, \quad (2.14)$$

где  $\Theta$  – угол отражения для исследуемых образцов,  $\beta$  – физическое уширение дифракционного максимума Cu(111), Ag(111);  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ ,  $B$  – интегральная полуширина дифракционного максимума образца,  $b$  – инструментальная полуширина эталона,  $\Delta d$  – разность в межплоскостных расстояниях.

Для более точного установления величины уширения рентгенограммы повторили в области пика при скорости развертки  $0.25^\circ$  в минуту. Методом гармонического анализа обработали экспериментальные данные. Полученные на рентгенограммах пики в заданном интервале  $\Theta$  разложили в ряды Фурье и сравнили Фурье-трансформанты исследуемых образцов и эталонов. В качестве эталонов были выбраны пластины соответствующих металлов.

*Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).* Распределение металла на срезе зерна НК анализировали методом РСМА [382] (на рентгеновском микроанализаторе MAP-2). Для определения концентрации металла в изучаемом композите использовали длину волны и интенсивность характеристического рентгеновского излучения

$$c_{Me} = \frac{I_{Me} - I_{\Phi}}{I_{Me}^{\ominus} - I_{\Phi}}, \quad (2.15)$$

где  $I_{Me}$  и  $I_{Me}^{\ominus}$  – интенсивность характеристического излучения металла в



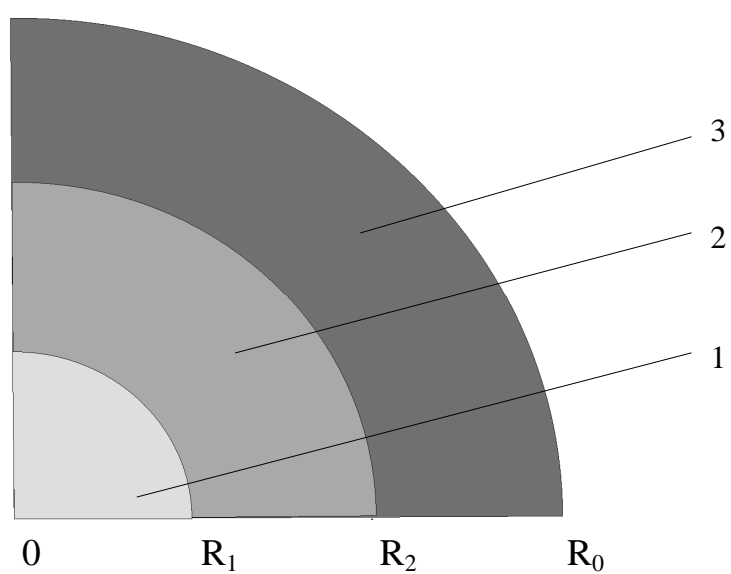
образце и эталоне,  $I_{\phi}$  – соответствующая величина для фона.

Чтобы подготовить срез для РСМА гранула нанокompозита подверглась сушке под вакуумом до тех пор, пока остаточное давление водяных паров не составило  $1.3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. С помощью графитового электропроводящего клея высушенная гранула фиксировалась на подложке из свинца. Выступающую часть зерна срезали, затем для обеспечения электронной проводимости поверхностного слоя срез покрывали электропроводящим лаком. С целью изучения распределения металла вдоль зерна на отрезке радиуса гранулы выбиралось 5-6 участков площадью  $3.4 \text{ мкм}^2$  со временем накопления в каждом 50 с.

*Микроскопический анализ.* Микроскопическим методом проводится определение радиуса зерна композита и окислительно-восстановительного фронтов в нем (рис. 2.3). В основе его лежит различие в окраске металлического компонента и его оксидов и гидроксидов в НК, как например, меди, оксида меди (I) и оксида меди (II) в медьсодержащем нанокompозите. Темнокоричневая окраска свойственна Cu, оранжевая  $\text{Cu}_2\text{O}$  и черная CuO. Поскольку зерна НК непрозрачны, делали их срез, как в [383], для анализа бралась выборка из 20 зерен, из каждого делали срезы и выполнили три измерения по разным направлениям. Срезы рассматривали под микроскопом MST 131 (Польша) со 100-кратным увеличением.

Микроскопически были определены диаметр среза зерна в  $2R_0$  и координаты реакции  $R_1$  и  $R_2$ . Затем рассчитывали безразмерные координаты последовательной реакции  $\xi_1 = R_1/R_0$  и  $\xi_2 = R_2/R_0$ . Вычисления выполнены в программной среде MathCAD версий 2000 Professional или 11. Относительная погрешность измерений 15%.

Срезы для оптического анализа приготавливали непосредственно перед исследованием путем фиксации зерен НК в парафине. После чего снимались тонкие слои до достижения центра зерна. Контроль осуществлялся сопоставлением диаметра кругового сечения с диаметром зерна. Использовали выборку объемом 10 зерен. Наиболее часто встречающийся



**Рис. 2.3.** Продукты реакции в грануле медьсодержащего нанокompозита. 1 – Cu, 2 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 3 – CuO.  $R_0$  – радиус гранулы,  $R_1$  и  $R_2$  – движущиеся координаты химических реакций.

вид сечения фотографировали цифровым фотоаппаратом через объектив микроскопа. В качестве стандарта при данных условиях был снят микрометр с ценой деления 10 мкм.

Средний размер частиц металла в нанокompозите определяли микроскопическим исследованием срезов зерен НК при помощи микроскопа Jenatech Inspection с увеличением  $500^{\times}$  и  $1000^{\times}$ , а также электронных микроскопов Jeol Scanning Elektron Microscope 840 и Jeol Scanning Elektron Microscope – 6380 LV с увеличением  $10000^{\times}$  и  $30000^{\times}$ . Образцы зерен были приготовлены по аналогичной РСМА методике, но поверхность срезов зерен не покрывалась электропроводным лаком. Средний размер частиц металла в НК определили путем расчета радиуса частиц на микрофотографиях в графическом пакете Corel Draw (версии 11-13). Для чего при одном и том же увеличении оценивали размер и количество частиц на нескольких микрофотографиях срезов зерен, а затем выстраивали статистическую кривую распределения частиц металла по размерам.

#### **2.4. Методы исследования кинетики и динамики редокс-процессов**

*Определение концентрации кислорода.* Исследование процесса редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник предполагает количественную оценку состава растворов. Для создания необходимой концентрации кислорода в растворе использовали газообразные кислород и аргон, имеющие соответственно чистоту 99.7 % (ГОСТ 5583-78) и 99.99 % (ГОСТ 10157-79). Определение концентрации растворенного кислорода в водных растворах проводили химическими методами (методом Винклера и индигокарминовым) [345, 384]. Возможно определение остаточной концентрации кислорода методом ядерной магнитной релаксации [385]. Наиболее простым методом является определение концентрации кислорода кислородомером. Использовали кислородомеры К-215 (Россия) с точностью 0.02 мг/л, АКПМ-1-01П (Россия) с пределом допускаемой погрешности  $\pm(2.5+0.025 \cdot A)$  и  $\pm 0.025 \cdot A$  в интервале 0-2000 мкг/л и 2-20 мг/л

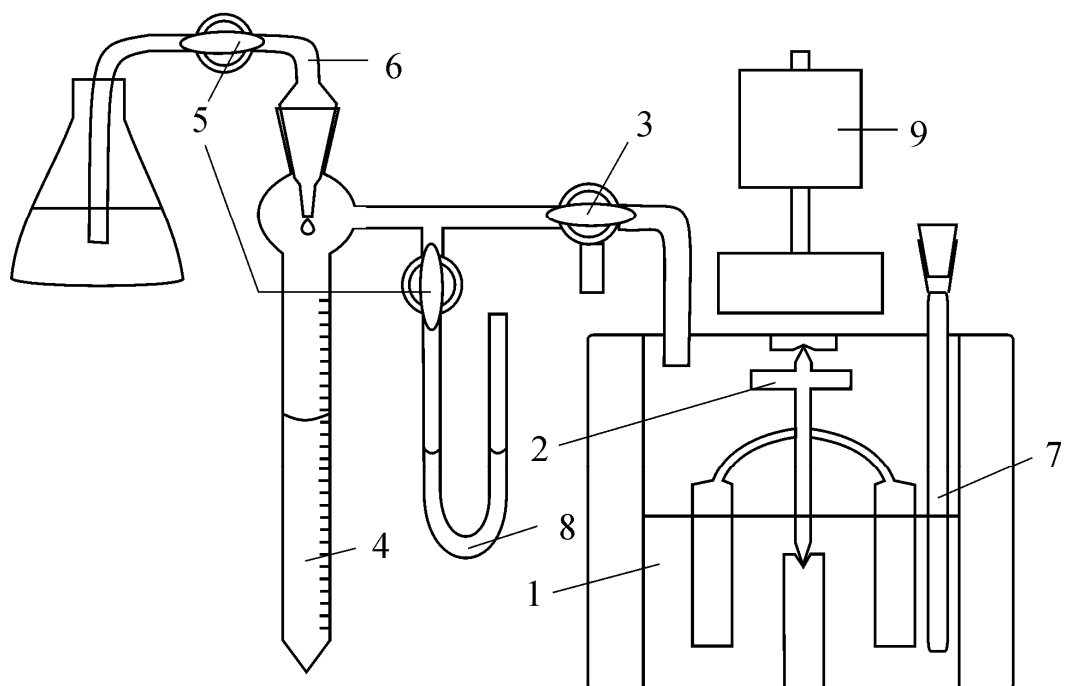
соответственно, здесь  $A$  – числовые показания прибора в заданной шкале измерения.

*Статический газометрический метод.* Кинетику поглощения кислорода на нанокompозитах исследовали газометрическим методом. Количество поглощенного кислорода измеряли по уменьшению его парциального давления в равновесной с раствором газовой фазе. Данный метод позволяет количественно оценить полноту протекания процесса взаимодействия между нанокompозитом и растворенным в воде газообразным окислителем [386, 387]. Динамика редокс-процесса была исследована физическими и электрохимическими методами.

Если возможно зафиксировать движущиеся границы окислительной реакции визуально, использовали метод оптический микроскопии, который одновременно прост и достаточно информативен.

Кинетику восстановления кислорода исследовали с использованием статического метода, основанного на редокс-сорбция кислорода единичными гранулами нанокompозита из воды при перемешивании. О скорости редокс-реакции судили по изменению объема равновесного с дистиллированной водой кислорода при постоянной температуре и давлении [387].

Схема установки для изучения редокс-процесса показана на рис. 2.4. Термостатируемый реакционный сосуд (1), заполненный 450 мл дистиллированной воды, оборудован магнитной мешалкой (2), не допускающей разрушения гранул нанокompозита при перемешивании. Когда 300 мл воды было вытеснено кислородом, с помощью трехходового крана ячейку подключали (3) к измерительной части прибора, которая состояла из бюретки (4), соединенной сифоном (6) с заполненной водой колбой. Снижение давления, связанное с поглощением кислорода, вызывает поток воды в бюретку до установления равновесия. Понижение уровня воды в бюретке соответствует объему поглощенного газа. Манометр подключен к системе с помощью двухходового крана (5). По манометру перед опытом фиксировали момент достижения равновесия. По достижению равновесия в



**Рис. 2.4.** Схема газометрической установки изучения кинетики редокс-сорбции. 1 – термостатируемый сосуд; 2 – магнитная мешалка; 3 – кран трехходовой; 4 – бюретка; 5 – кран двухходовой; 6 – сифон; 7 – трубка для внесения нанокompозита; 8 – манометр; 9 – электродвигатель.

реакционном сосуде вносили 1 мл нанокompозита через трубку (7), включали мешалку и начинали отсчет количества поглощенного кислорода во времени. Достоинство метода в том, что концентрация кислорода в воде в процессе его поглощения поддерживалась постоянной.

Степень завершенности сорбционного процесса можно представить в виде

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\max}}, \quad (2.16)$$

где  $Q(t)$  – количество поглощенного к определенному моменту времени кислорода,  $Q_{\max}$  – максимальное количество кислорода, которое может быть поглощено при данных условиях. Одновременно проводили микроскопический анализ по методике, описанной в разделе 2.3.

*Динамический метод исследования кинетики и динамики процесса (методы тонкого слоя и выходных кривых).* Для экспериментального изучения кинетики и динамики сорбции кислорода нанокompозитом использовался метод зернистого слоя, основанный на поглощении кислорода слоем НК в протоке воды. В тонкослойном методе в колонку диаметром  $1.2 \cdot 10^{-2}$  м и высотой порядка  $1.5 \cdot 10^{-2}$  м загружали нанокompозит и пропускали воду, содержащую растворенный кислород, с постоянной скоростью, периодически измеряя микроскопически границы реакций на срезах зерен НК. В методе выходных кривых в колонку диаметром  $1.2 \cdot 10^{-2}$  м и высотой  $(5-30) \cdot 10^{-2}$  м загружали нанокompозит и пропускали воду с постоянной скоростью, периодически фиксируя кислородомером концентрацию окислителя на выходе.

## 2.5. Химическая активность нанокompозитов

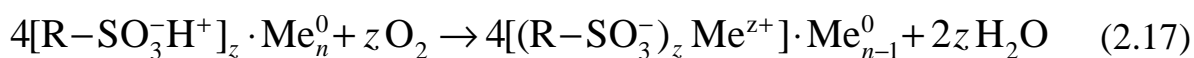
[33, 358, 360, 361, 388-390]

### 2.5.1. Скорость поглощения растворенного в воде кислорода

[33, 358, 360, 361, 388-390]

Металл-ионообменные нанокompозиты известны как активные редокс-сорбенты растворенного в воде молекулярного кислорода [33], поэтому синтезированные композитные материалы исследовали в этом процессе.

На первоначальном этапе исследования кинетики процесса поглощения кислорода выяснялась роль природы металлического компонента нанокompозитного материала [33, 358, 360, 361, 388-390]. На рис. 2.5 изображены кинетические кривые восстановления кислорода НК в различных ионных формах, содержащими частицы металлов Cu, Bi, Ni, Ag. Процесс взаимодействия НК и кислорода состоит в сорбции и редокс-реакции



Здесь  $z$  – зарядовое число иона металла,  $n$  – количество атомов в наночастице.

По возрастанию степени редокс-сорбции кислорода исследуемые металлы расположились в ряд  $\text{Ag} < \text{Bi} < \text{Ni} < \text{Cu}$ , находящийся в некотором соответствии со стандартными потенциалами ион-металлических пар (табл. 2.2).

Отмечается [53, 114], что при определенном критическом содержании металла в матрице, он перестает себя вести как совокупность отдельных изолированных частиц, а образует ансамбль кластеров, в котором возможен перенос заряда при оптимальном расстоянии между кристаллитами металла. Вследствие чего резко изменяется скорость стадий, включающих передачу заряда, что необходимо учитывать. Рост количества внедренного в матрицу металла может приводить к повышению скоростей процессов с участием композита из-за увеличения количества компонента и за счет возросшей

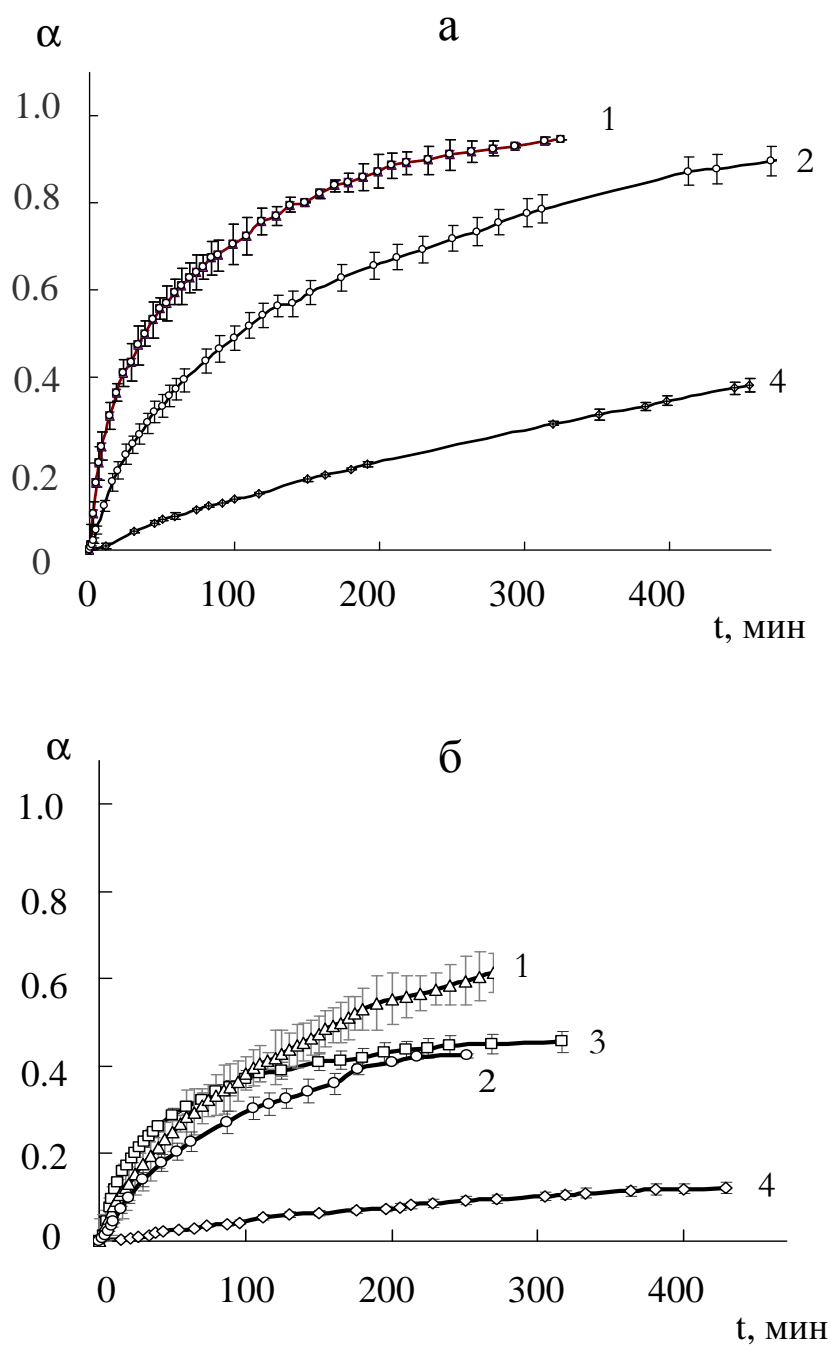
удельной проводимости. Однако увеличение числа частиц металла может негативно влиять на транспортные возможности полимерной матрицы и затруднять доступ к ионогенным центрам. Поэтому весьма приоритетным представляется установление зависимости между содержанием металлических частиц в ионообменнике и кинетическими характеристиками химической реакции с их участием, что даст возможность обоснованно выбрать емкость композита по металлическому компоненту.

Цель данной части работы состояла в изучении скорости и механизма взаимодействия растворенного в воде кислорода с нанокompозитами медь-ионообменник при различном содержании металлической фазы [389]. Объектом исследования явились наиболее химически активные медьсодержащие НК, полимерной основой которых служил макропористый гранулированный сульфокатионообменник КУ-23 15/100 сферической формы среднего размера  $R_0 = 0.45 \pm 0.02$  мм и емкостью по ионам водорода  $\epsilon_{H^+} = 1.25$  мэкв/см<sup>3</sup> в расчете на насыпную массу. Сорбент предварительно подготавливали последовательно путем окислительно-восстановительного и кислотного-основного кондиционирования.

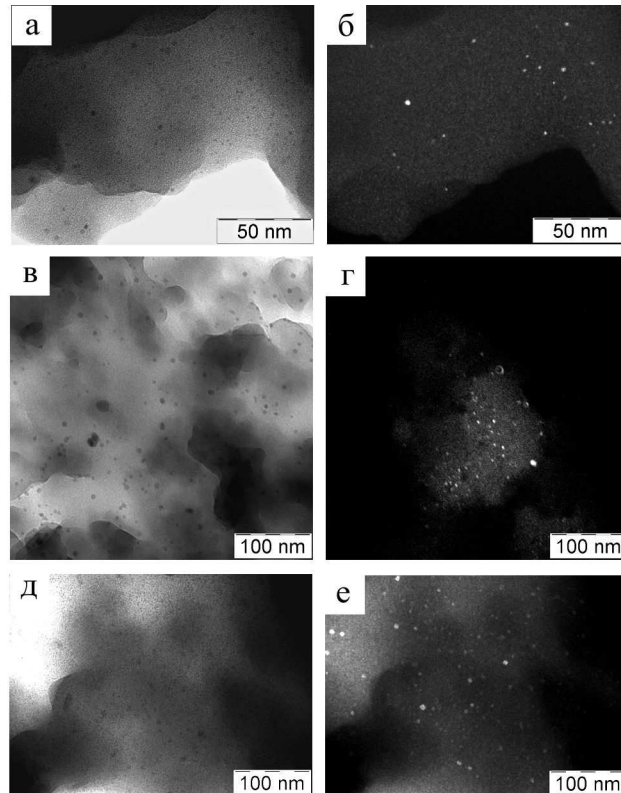
*Характеристика исследуемых нанокompозитов.* В табл. 2.4 и 2.5 представлены данные по объему пор, занятому медью, и размеру частиц меди для серии нанокompозитов различной емкости по металлу. Осажденная медь занимает до 16 % объема пор нанокompозита, это не препятствует диффузии окислителя в порах. Средний размер частиц, найденный различными методами, имеет неодинаковое значение, что указывает на сложный механизм формирования металл-ионообменных структур.

Изображенные на рис. 2.6 ПЭМ-микрофотографии, снятые в режиме темного и светлого поля, говорят о характерном нахождении металлической фазы в объеме полимера. В основном преобладают очень мелкие частицы, нанометровых размеров (рис. 2.7) среднего диаметра ~4-7 нм (табл. 2.5). Тенденция характерна для широкого диапазона емкости НК по металлу. Большая часть частиц расположена обособленно и разрозненно, отдельные

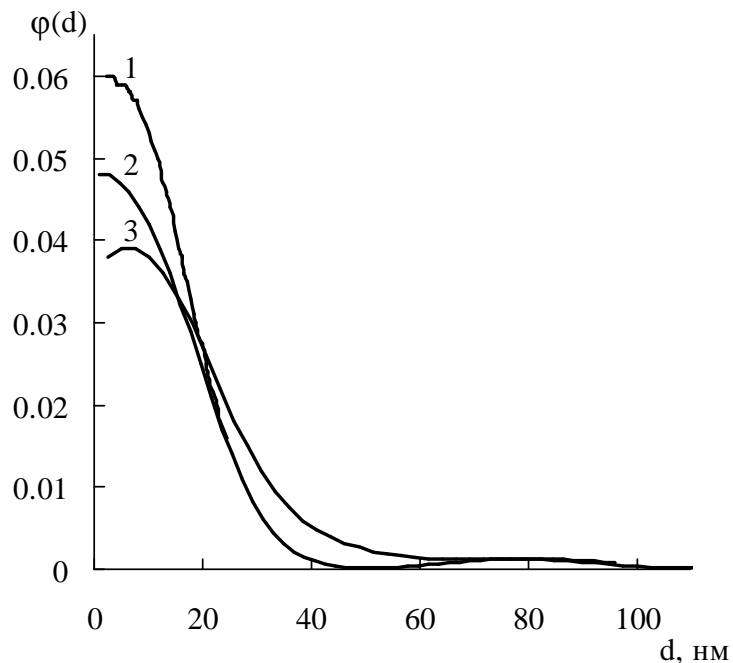




**Рис. 2.5.** Временная зависимость степени полноты сорбции  $\alpha$  молекулярного кислорода из воды нанокompозитами *а)* в  $H^+$ -форме, *б)* в  $Na^+$ -форме: 1 –  $Cu^0 \cdot КУ-23$ ; 2 –  $Bi^0 \cdot КУ-23$ ; 3 –  $Ni^0 \cdot КУ-23$ ; 4 –  $Ag^0 \cdot КУ-23$ . Условия эксперимента: радиус зерен НК  $R_0=4.5 \cdot 10^{-4}$  м,  $T=293$  К,  $c_o=100\%$   $O_2$  в газовой фазе,  $c_w=3.26 \cdot 10^{-3}$  мэкв/л  $O_2$  в воде, скорость перемешивания раствора  $u=7.7$  с $^{-1}$ . Статический метод.



**Рис. 2.6.** ПЭМ-микрофотографии кристаллитов меди в НК для 1 (*а, б*), 5 (*в, г*) и 10 (*д, е*) циклов осаждения: *а, в, д* – изображения в светлом поле; *б, г, е* – изображения в темном поле.



**Рис. 2.7.** Кривая распределения  $\varphi(d)$  частиц меди по размерам  $d$ , найденным методом ПЭМ при различной емкости композита  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ , мкВ/см<sup>3</sup>: 1 – 5.4 (5 посадок), 2 – 1.0 (1 посадка), 3 – 9.9 (10 посадок). Проанализировано 100-150 частиц.

же частицы притягиваются к поверхности больших кристаллов или кооперируют в ансамбли. Согласно ПЭМ количество крупных частиц размером до 100-130 нм незначительно.

**Таблица 2.4.**

Емкость по меди  $\varepsilon_{Cu^0}$  нанокompозита для различных циклов осаждения. Радиус зерен  $R_0 = 0.030-0.095$  см, доля объема пор в зерне  $\omega = 0.36 \pm 0.15$ , коэффициент наполнения колонки  $\chi = 0.63$ .

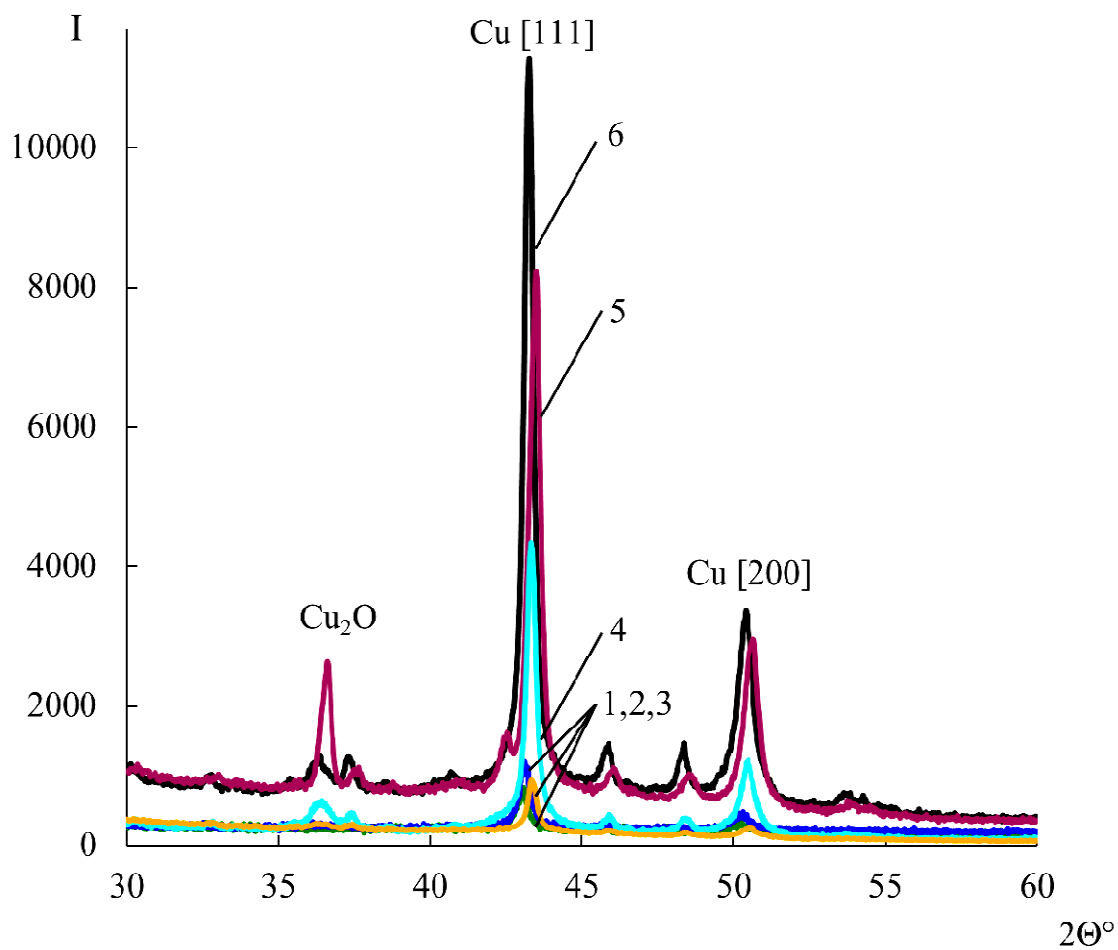
№ цикла осаждения	Содержание меди $\varepsilon_{Cu^0}$ , мЭКВ/см <sup>3</sup>	Доля меди в порах, об. %
1	1.0 ± 0.1	1.6 ± 0.7
2	2.0 ± 0.1	3.1 ± 1.3
3	3.1 ± 0.1	4.8 ± 2.0
5	5.4 ± 0.1	8.4 ± 3.5
7	7.1 ± 0.1	11.0 ± 4.6
8	8.4 ± 0.1	13.0 ± 5.4
10	9.9 ± 0.2	15.3 ± 6.4

**Таблица 2.5.**

Размер  $d$  металлических наночастиц при различной емкости  $\varepsilon_{Me^0}$  композита.

Число циклов осаждения	Содержание меди $\varepsilon_{Cu^0}$ , мЭКВ/см <sup>3</sup>	Средний диаметр частиц меди $d$ , нм		
		ПЭМ	РФА	СЭМ
1	1.0 ± 0.1	4 ± 2	32 ± 1	770 ± 210
2	2.0 ± 0.1	–	39 ± 2	800 ± 280
3	3.1 ± 0.1	–	43 ± 1	830 ± 300
5	5.4 ± 0.1	6 ± 1	38 ± 1	850 ± 310
7	7.1 ± 0.1	–	28 ± 1	950 ± 290
8	8.4 ± 0.1	–	–	–
10	9.9 ± 0.2	7 ± 2	49 ± 1	1200 ± 140

Средние размеры кристаллитов согласно рентгенофазовому анализу находятся в пределах 30 до 50 нм (рис. 2.8). С ростом емкости композита по металлу размер ОКР практически не изменяется (табл. 2.6).



**Рис. 2.8.** Рентгенограммы нанокompозитов на основе меди емкостью  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ , мЭкв/см<sup>3</sup>: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.1, 4 – 5.4, 5 – 7.1, 6 – 9.9.

Таблица 2.6.

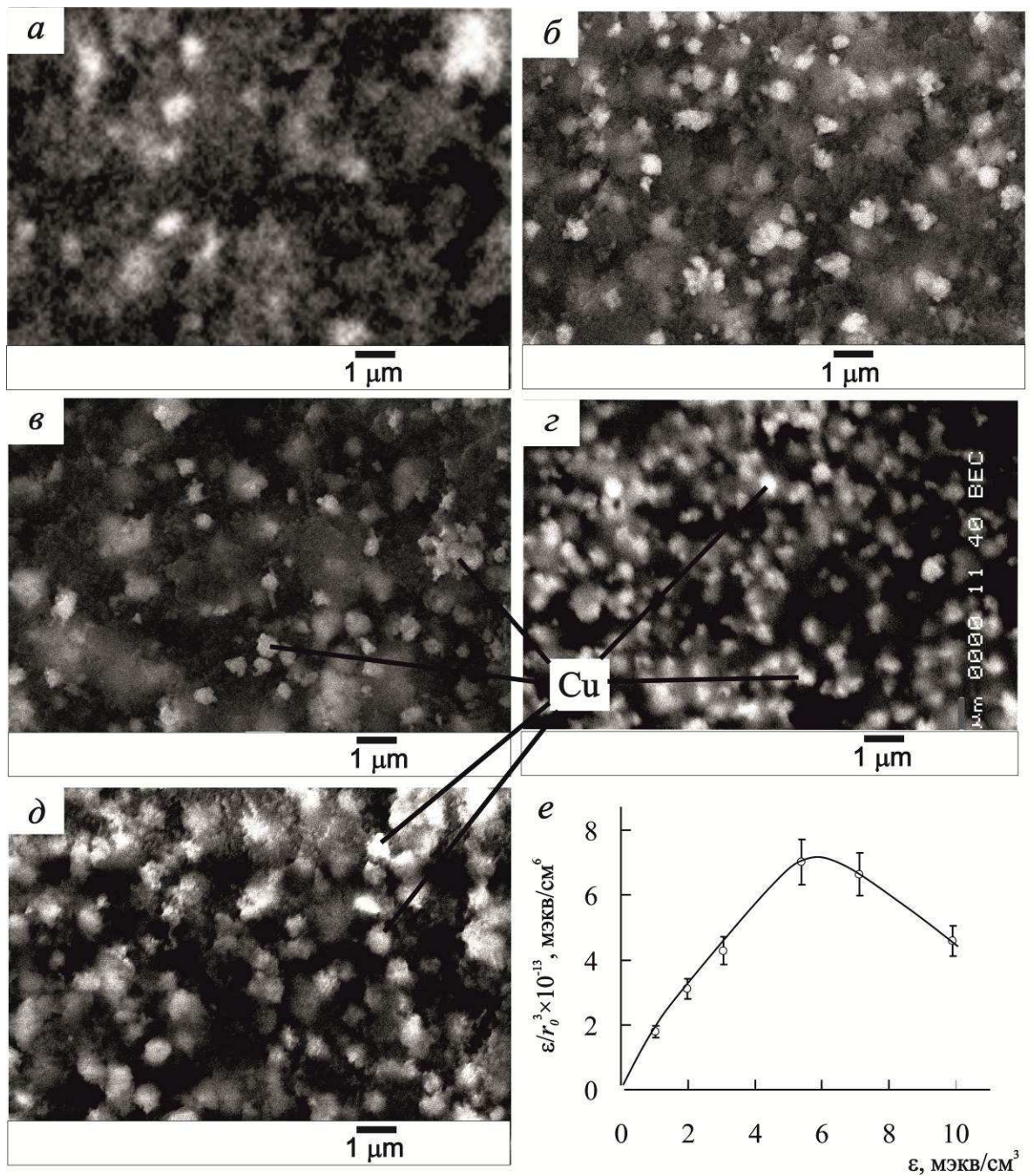
Уширения пиков для определения размеров частиц меди  $d$ , полученные методом РФА.

Число циклов осаждения	Полу-ширина образца ( $B$ )	Полу-ширина эталона ( $b$ )	Уширение пика( $\beta$ )	Положение максимума ( $2\Theta$ )	Размер кристаллитов меди $d$ , нм
1	0.420	0.281	0.312	43.38	$32 \pm 1$
2	0.459	0.281	0.363	43.06	$39 \pm 2$
3	0.410	0.281	0.298	43.12	$43 \pm 1$
4	0.440	0.281	0.338	43.12	$38 \pm 2$
5	0.400	0.281	0.285	43.31	$38 \pm 1$
7	0.440	0.281	0.339	43.48	$28 \pm 1$
10	0.360	0.281	0.225	43.26	$49 \pm 1$

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2.9) с ростом содержания осажденного металла в матрицу размер частиц меди изменяется незначительно, что подтверждает наноструктурированность допанта, чьи частицы объединяются в крупные агломераты, наблюдаемые СЭМ. Фиксируется рост среднего диаметра агломератов меди.

Если представить средний радиус агрегата как  $r_0$ , то отношение емкости  $\varepsilon$  к  $r_0^3$  окажется пропорционально количеству агломератов в единице объема нанокompозита. Из кривой на рис. 2.9e, представляющей собой отношение  $\varepsilon / r_0^3$  при различном содержании металла в НК, видна экстремальная зависимость с максимумом в районе  $\sim 5-6$  мэкв/см<sup>3</sup> (5-6 посадок металла). При малом числе посадок преобладает образование новых агрегатов над ростом имеющихся. Начиная с шестого цикла осаждения металла наблюдается преобладание роста и агломерации частиц металла в более крупные кристаллиты. По-видимому, при емкости  $\sim 6$  мэкв/см<sup>3</sup> возникает перколяционный кластер, влияющий на кинетику осаждения металла.

Из вышесказанного следует, что существует несколько уровней структурной организации металлического компонента в нанокompозитах. Мелкие частицы средним диаметром до 10 нм, наблюдаемые ПЭМ,



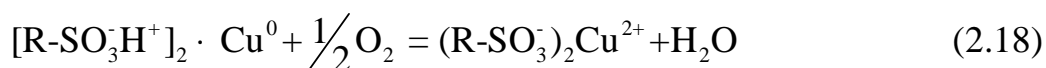
**Рис. 2.9.** СЭМ-микрофотографии срезов зерен  $\text{Cu}^0$ -КУ-23 с емкостью (числом посадок) по меди  $\varepsilon$ , МЭКВ/см<sup>3</sup>: а – 1.0 (1), б – 3.1 (3), в – 5.4 (5), г – 7.1 (7), д – 9.9 (10); е – отношение  $\varepsilon/r_0^3$  при различном количестве металла в зерне. Увеличение  $\times 10\ 000$ . Проанализировано 100-150 частиц.

срастаются в более объемные кристаллиты [27]. Крупные частицы диаметром до 100 нм выявляются РФА. Микроскопическими методами обнаружены как обособленные кристаллы, так и агломераты, характерные для макропор. В целом металл нанокompозита представляет сложную иерархическую структуру, подобную гигантским кластерам, описанным в [58].

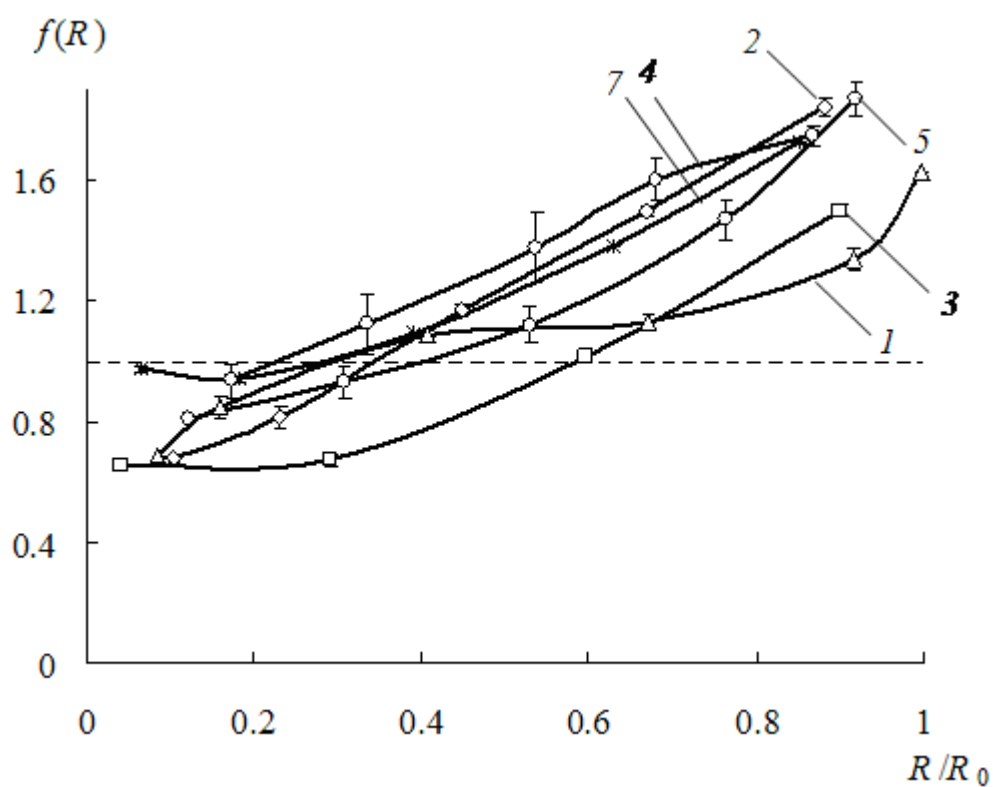
Согласно РСМА (рис. 2.10) независимо от числа посадок металла наблюдается увеличение содержания меди вдоль радиальной координаты от центра к поверхности зерна НК, что свидетельствует о внутридиффузионных ограничениях в процессе осаждения металла.

*Скорость поглощения растворенного в воде кислорода.* Изображенные на рис. 2.11 кинетические кривые поглощения кислорода указывают на характерную зависимость степени редокс сорбции от количества допированного металла. При малом содержании металлического компонента, когда емкости по металлу и противоионам водорода сопоставимы, скорости поглощения кислорода и окисления металла высоки, но объем восстановленного кислорода мал (рис.2.12). С увеличением содержания меди возрастает объем поглощенного кислорода, но степень полноты и скорость процесса уменьшаются, следовательно, содержание допированного металла в ионообменную матрицу определяет скорость редокс-сорбции растворенного в воде кислорода.

Рассматривая указанный процесс в зерне нанокompозита, возможно выделить ряд стадий: диффузия кислорода в порах НК, адсорбция кислорода на медных центрах и редокс-реакция между кислородом и наночастицами меди. В случае одной посадки металла, то есть эквивалентного соотношения меди и противоионов матрицы, медьсодержащий композит в  $H^+$ -форме окисляется с образованием в основном растворимых продуктов

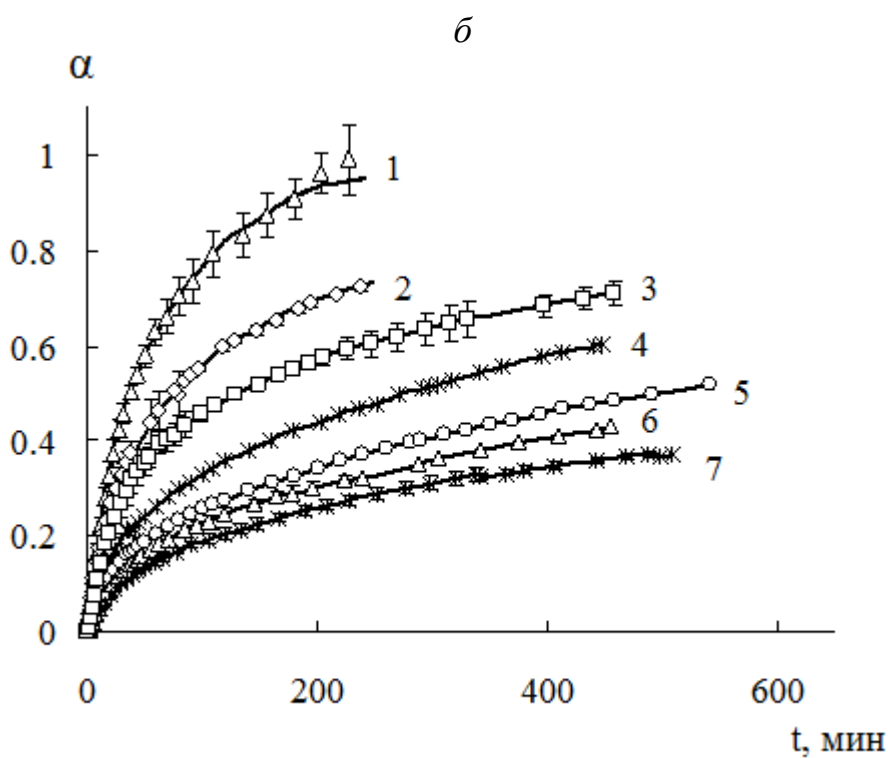
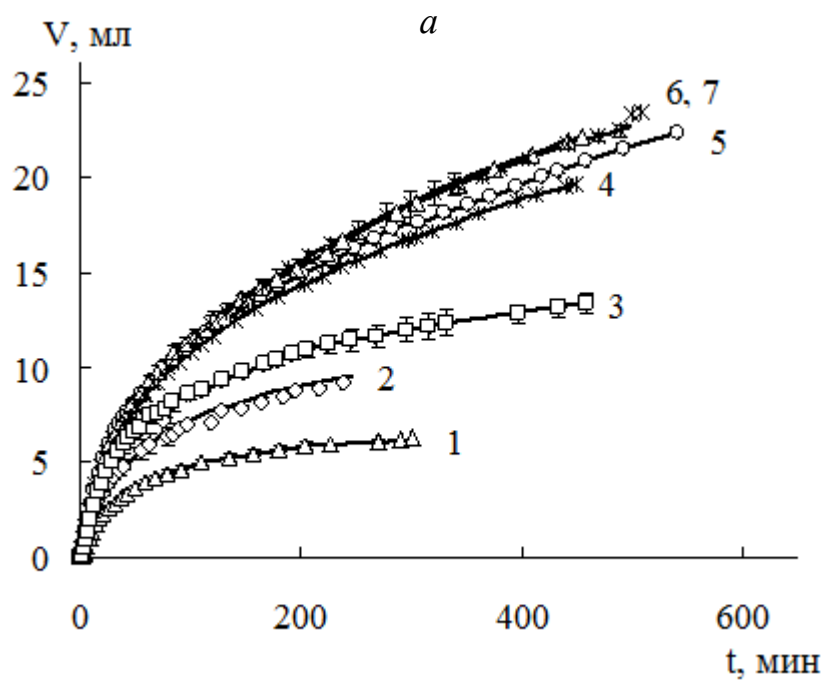


Реакция протекает по электрохимическому пути и представляет собой две полуреакции – анодного окисления

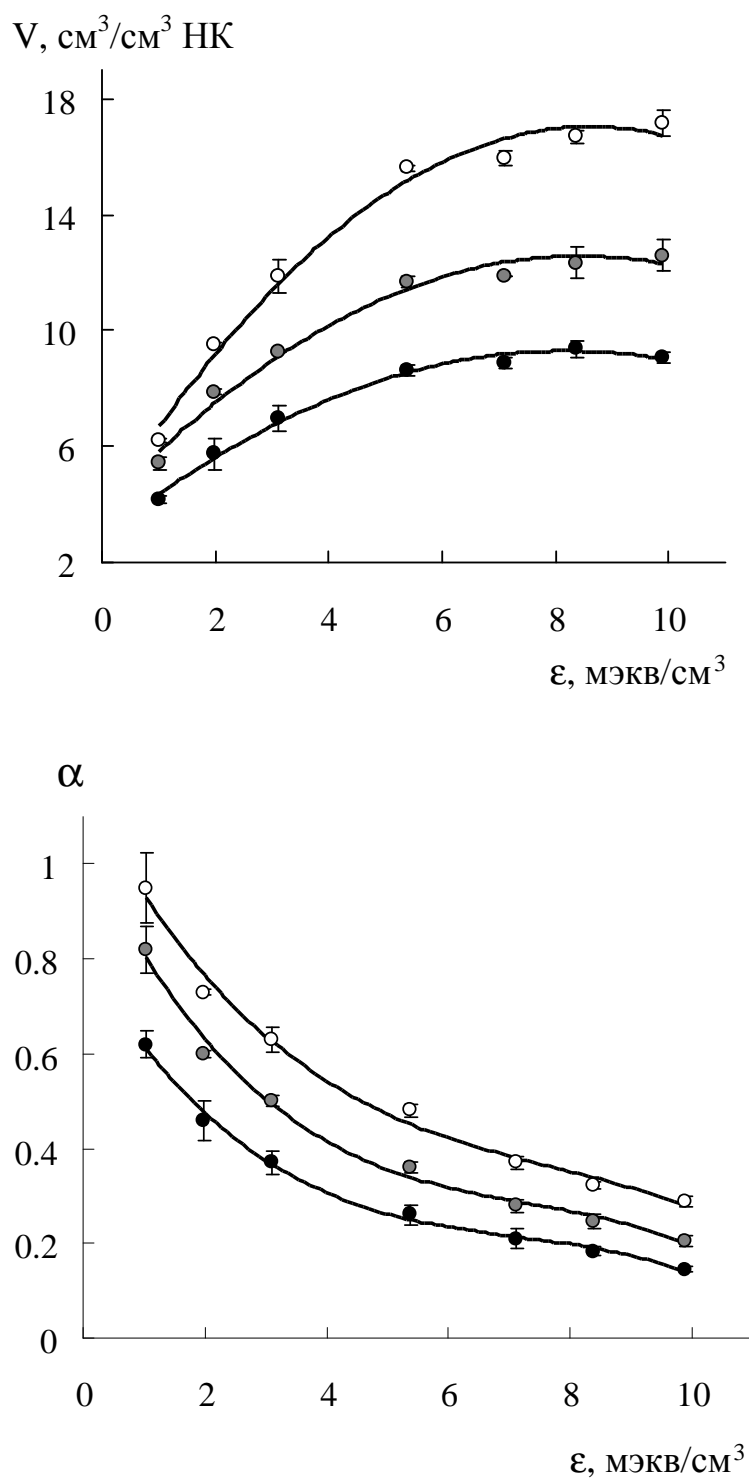


**Рис. 2.10.** Радиальное распределение  $f(R)$  наночастиц меди по методу РСМА при различной емкости  $\epsilon_{Cu^0}$ , мэкв/см<sup>3</sup>: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.1, 4 – 5.4, 5 – 7.1, 6 – 9.9.





**Рис. 2.11.** Кинетические кривые для объема сорбированного кислорода  $V$  (а) и степени полноты сорбции  $\alpha$  (б) нанокompозитами  $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$  ( $\text{H}^+$ ) емкостью  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ , мЭкв/см<sup>3</sup>: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.1; 4 – 5.4; 5 – 7.1; 6 – 8.4; 7 – 9.9.



**Рис. 2.12.** Объем поглощенного из воды кислорода  $V$  (а) и степень полноты сорбции  $\alpha$  (б) ко времени процесса 60 (1), 120 (2), 240 (3) мин в зависимости от емкости  $\epsilon$  нанокмпозитов  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$ .

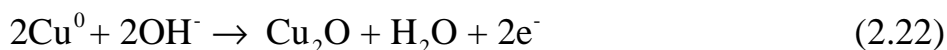
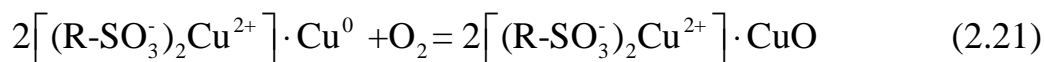


и катодного восстановления молекул кислорода



Между отдельными частицами меди отсутствует электрический контакт, поэтому перенос электронов ограничен отдельной металлической частицей, таким образом, закономерности окисления полностью зависят от локальных концентраций кислорода и ионов водорода. В отличие от композитов на основе серебра, которые, как установлено в [388], окисляются при смешанном внутридиффузионно-кинетическом контроле, для медьсодержащих материалов характерно образование фронта реакции, разделяющего окисленную и неокисленную зоны, что говорит о внутридиффузионных ограничениях.

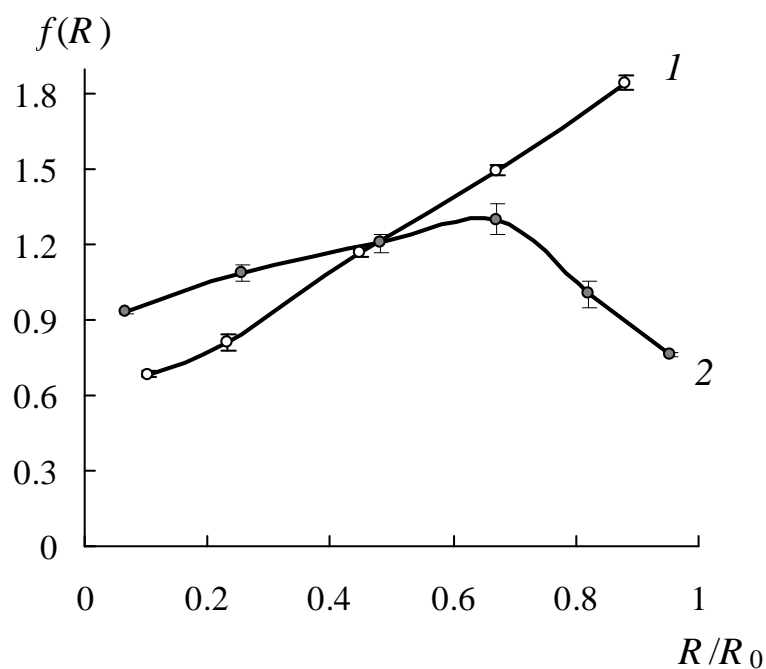
При нескольких посадках в период, когда в ходе реакции (2.20) в зерне исчезают протоны и ионогенные центры заняты противоионами металла, среди продуктов окислительной реакции увеличивается доля оксидных соединений меди



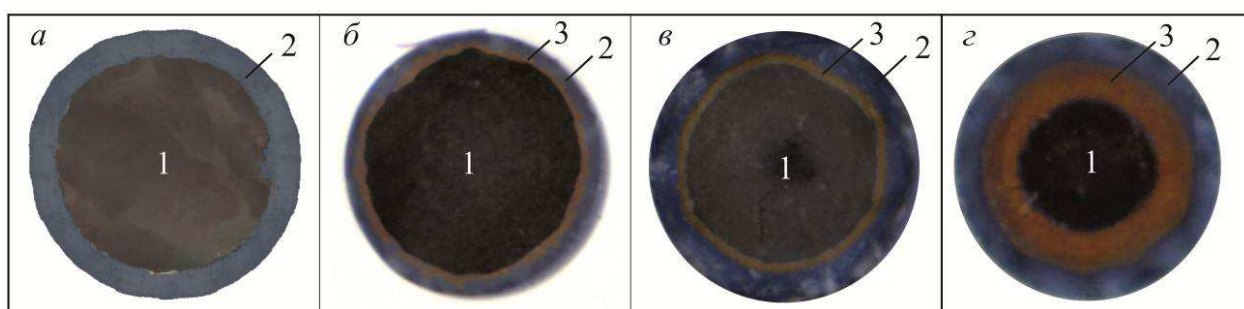
Источником гидроксид-ионов, участвующих в полуреакциях (2.22) и (2.23), служит реакция восстановления кислорода, протекающая в порах ионообменной матрицы,



Рис. 2.13 указывает на перераспределение металла в полимерной матрице в ходе окисления. Первоначально происходит растворение частиц меди, расположенных на поверхности гранулы. Образовавшиеся в ходе реакции (2.19) катионы меди распределяются по объему матрицы занимают ионогенные центры, то есть локализируются возле сульфогрупп. В связи с



**Рис. 2.13.** Радиальное распределение наночастиц меди до (1) и после (2) окончания процесса сорбции кислорода. Емкость НК  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.0$  мэкв/см<sup>3</sup>.



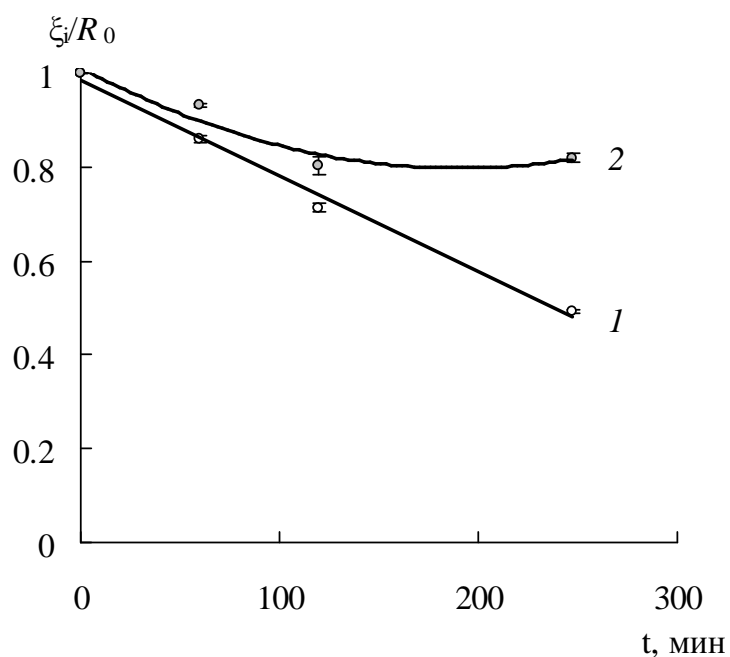
**Рис. 2.14.** Микрофотографии срезов зерен НК к различным периодам окисления  $t$ , мин:  $a - 60$ ,  $b - 120$ ,  $v - 120$ ,  $z - 250$ . Состав слоев: 1 –  $\text{Cu}^0$ , 2 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Cu}^{2+}$ . Емкость  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.0$  мэкв/см<sup>3</sup> (2 посадки). Увеличение  $\times 200$ .

этим в периферийном слое понижается содержание металлической меди. На снимках срезов зерен НК с двукратным содержанием меди относительно ионов водорода матрицы микроскопически зафиксировано возникновение реакционного фронта  $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2.14). На микрофотографиях наблюдается образование твердофазного продукта окисления – оксида меди (I), фронт которого постепенно расширяется вглубь материала композита.

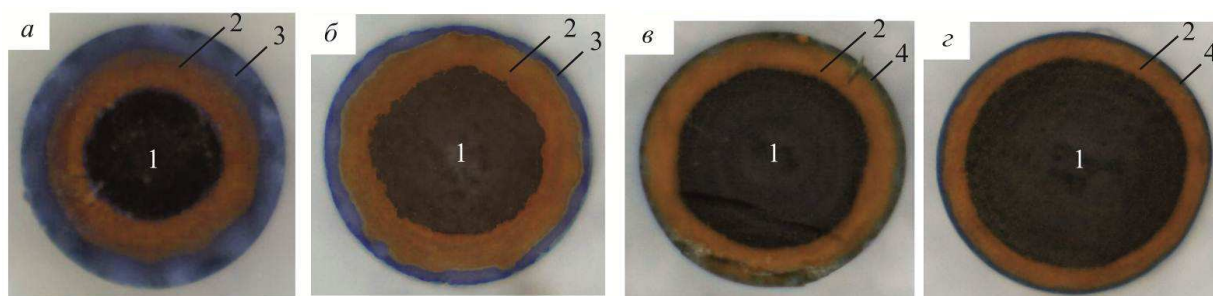
Координата движения реакционной границы  $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2.15) практически линейна во времени. С увеличением емкости по металлу наблюдается формирование оксида двухвалентной меди во внешнем слое продуктов (рис. 2.16), и положение реакционных фронтов (рис. 2.17) смещается к поверхности зерна НК. Для композитов с высокой емкостью ( $\epsilon \geq 6\text{--}7 \text{ мэкв/см}^3$ ) распространение оксида меди (I) существенно ограничено.

### **2.5.2. Кооперативные взаимодействия и эффект перколяции в кинетике редокс сорбции [389]**

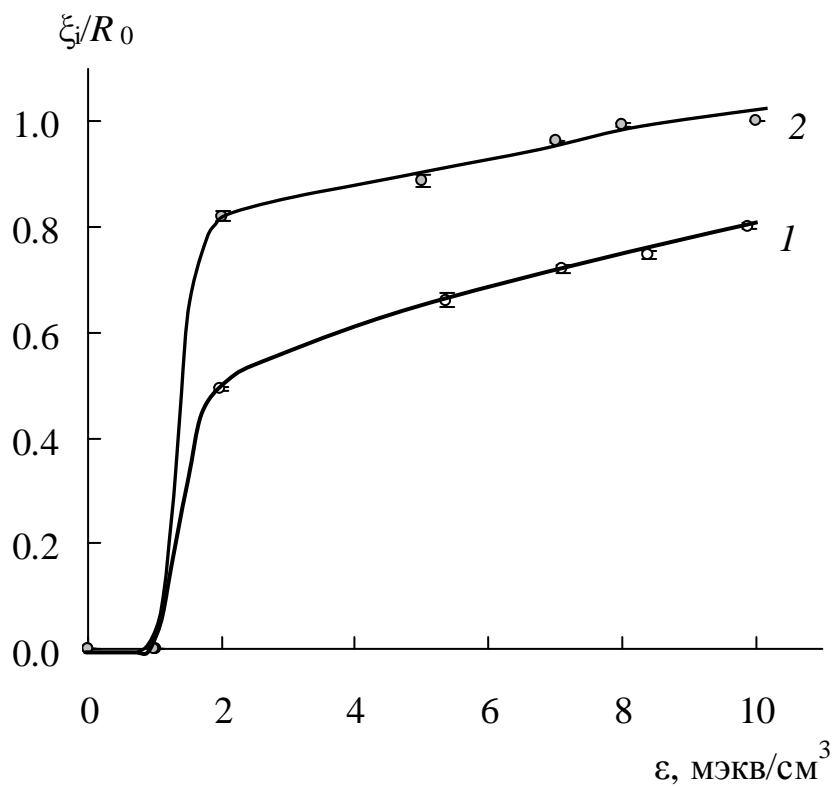
Восстановление кислорода нанокompозитом наиболее активно протекает в случае взаимодействия наночастиц металла с матрицей, служащей источником ионов водорода, участвующих в реакции [389]. В данных условиях практически все частицы меди окисляются до двухзарядных катионов. При большем содержании частиц металла полная ионизация сменяется образованием оксидной пленки на поверхности меди. С ростом емкости расстояние между металлическими кристаллитами уменьшается, что благоприятствует свободному переносу электронов между наночастицами металла. Совокупность разрозненных частиц образует электроносвязанный коллектив, в котором по туннельному механизму происходит перенос заряда. Достигая критического содержания меди ( $\sim 5\text{--}6 \text{ мэкв/см}^3$ ), что соответствует порогу перколяции [391], токоперенос в НК происходит аналогично компактному металлу.



**Рис. 2.15.** Безразмерные координаты реакций  $\xi_i/R_0$ , отсчитанные от центра гранулы, в зависимости от времени: 1 –  $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}}$ , 2 –  $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}}$ . Емкость  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.0$  мэкв/см<sup>3</sup> (2 посадки).



**Рис. 2.16.** Микрофотографии срезов зерен НК с емкостью  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ , мэкв/см<sup>3</sup>: а – 2.0, б – 5.4, в – 7.1, г – 9.9. Состав слоев: 1 –  $\text{Cu}^0$ , 2 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 4 –  $\text{CuO}$ . Продолжительность процесса окисления  $t=250$  мин. Увеличение  $\times 200$ .



**Рис. 2.17.** Безразмерные координаты реакций  $\xi_i/R_0$  при различной ёмкости НК по меди после 400 мин. окисления: 1 –  $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}}$ , 2 –  $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}}$ .

До порога перколяции высококормкие композиты окисляются преимущественно полнее, чем после порога перколяции. Это связано с тем, что с ростом содержания меди сокращается расстояние между окисленными и неокисленными формами, становятся возможными сложные кооперативные донорно-акцепторные взаимодействия. Оксид меди (I) – полупроводник р-типа (дырочная проводимость) [77], причем его проводимость может увеличиваться в присутствии активных форм кислорода [392], что благоприятствует появлению дополнительного проводящего объема, подобно [393]. Таким образом, многократное допирование металлом увеличивает электропроводность и кооперирует разрозненные кластеры металла, до определенного момента благоприятствуя процессу окисления. После критического содержания меди ( $\epsilon_{Cu^0} = 5-6$  мэкв/см<sup>3</sup>) дополнительное внедрение металла лишь ограничивает диффузионный транспорт кислорода ввиду большего мольного объема оксида меди (I) по сравнению с металлической медью (11.7 см<sup>3</sup>/моль и 7.1 см<sup>3</sup>/моль соответственно). Поэтому имеет место максимум количества поглощенного кислорода на пороге перколяции, вызванный одновременно сохранением индивидуальных свойств наночастиц и проявлением кооперативных взаимодействий между ними. Дальнейшее увеличение количества металлического компонента не интенсифицирует процесс восстановления кислорода.

Описанная открытая система с постоянно присутствующим в ней коррозионно активным кислородом подвергается сложной физико-химической эволюции. Взаимодействие компонентов системы с растворенным в воде молекулярным кислородом включает в себя ряд последовательных и параллельных стадий переноса массы и заряда, фазообразования. Ионнообменная матрица обеспечивает высокую скорость ионнообменных стадий и служит источником исходных веществ и стоком продуктов реакции. Стадии, связанные с образованием твердофазных продуктов окисления, наиболее замедлены.



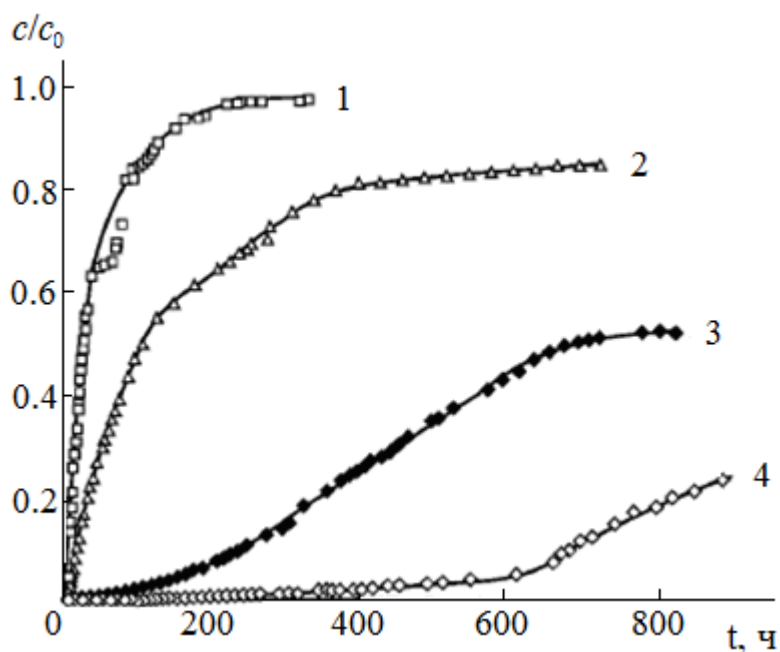
При условии нахождения системы металл-ионообменник изначально в неравновесных условиях с избытком кислорода ее пространственная структура закономерно преобразуется. Новые структурные элементы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) образуются с различными скоростями. Причем, скорости парциальных реакций зависят от количества металлического компонента, то есть представляет ли он собой индивидуальные частицы или объединен в электроносвязанный коллектив. Свойства системы при переходе от единичных частиц к коллективу меняются непрерывно, проходя через максимум, характерный для порога перколяции, физико-химические процессы в НК при этом протекают с предельными скоростями. Развитое представление о пороге перколяции имеет место не только по отношению к наночастицам химически активного металла, но и для благородных металлов. Данное явление принимается во внимание при решении проблем обескислороживания, коррозионной устойчивости топливных элементов с благородными металлами, в каталитических и электрокаталитических процессах.

## **2.6. Динамика редокс-сорбции кислорода [361, 390]**

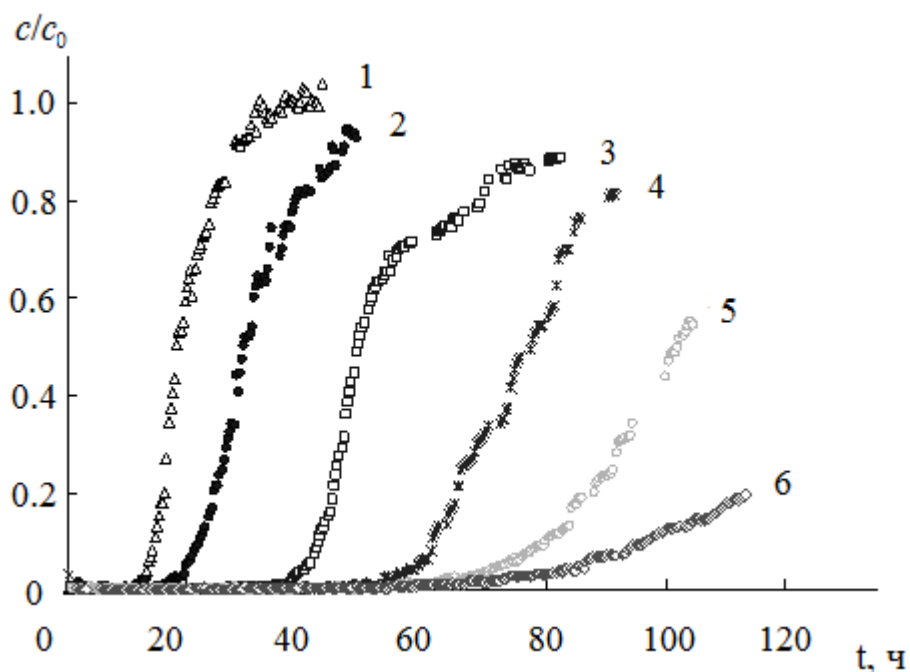
Целью данного раздела работы являлось установление динамических закономерностей процесса редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода нанокompозитами медь-ионообменник с учетом природы и количественного состава нанокompозитов.

### **2.6.1. Динамические выходные кривые [361, 390]**

Для образцов нанокompозитов с различной природой металлического компонента результаты исследования динамики редокс-сорбции кислорода приведены на рис. 2.18 в виде выходных кривых. На рисунке показано изменение относительной концентрации  $c/c_0$  кислорода на выходе из гранулированного слоя композитов. Емкости изученных НК по металлическому компоненту соответствовали емкости матрицы по ионам



**Рис. 2.18.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода на зернистом слое нанокompозитов в  $H^+$ -форме: 1, 2 –  $Ag^0 \cdot KY-23$ ; 3 –  $Bi^0 \cdot KY-23$ ; 4 –  $Cu^0 \cdot KY-23$ . Восстановители для синтеза НК: 1 –  $(NH_2)_2CSO_2$ ; 2 –  $N_2H_4$ ; 3, 4 –  $Na_2S_2O_4$ . Высота зернистого слоя  $\ell = 0.12$  м, скорость протока воды  $u = 4.8$  м·ч $^{-1}$ ,  $c_0 = 8.3 \pm 0.02$  мг·л $^{-1}$ ,  $c$  и  $c_0$  – концентрации кислорода на выходе и входе в слой,  $t$  – время (мин).



**Рис. 2.19.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды зернистым слоем нанокompозитов  $Cu^0 \cdot KY-23(H^+)$  с ёмкостью  $\epsilon_{Cu^0}$ , мЭКВ/см $^3$ : 1 – 0.9; 2 – 1.6; 3 – 2.4; 4 – 4.0; 5 – 6.6; 6 – 9.4. Высота слоя  $\ell = 0.3$  м, скорость протока  $u = 20$  м/ч,  $c_0 = 0.19$ – $0.24$  ммоль/л.

водорода ( $\sim 1$  мэкв·см<sup>-3</sup>). Наиболее полно процесс поглощения кислорода происходит на медьсодержащем нанокompозите в силу повышенной химической активности, как это имело место в статических условиях (рис. 2.5). Полученные данные свидетельствуют о целесообразности глубокого удаления растворенного в воде кислорода медьсодержащими нанокompозитами.

Существенное влияние на вид выходной кривой оказывает количество допированного в НК металла. В табл. 2.7 приведены данные по емкости синтезированных медьсодержащих нанокompозитов, используемых в динамических исследованиях. Из выходных кривых редокс-сорбции кислорода (рис. 2.19) заметно, что с ростом емкости по металлу до определенного предела увеличивается время проскок кислорода в фильтрат. Вплоть до 5 посадок меди наблюдается острый фронт динамических выходных кривых. При дальнейшем увеличении количества металла, осажденного в матрицу, кривые становятся более пологими. В целом данные, полученные в динамических испытаниях, коррелируют с кинетическими исследованиями (рис. 2.5) и подтверждают снижение скорости процесса при превышении емкости по меди более 5 мэкв/см<sup>3</sup>.

**Таблица 2.7.**

Емкость нанокompозитов по меди  $\varepsilon_{Cu^0}$  и размер частиц  $d$  металла при различном числе циклов осаждения  $N$

Количество циклов осаждения $N$	Емкость по металлу $\varepsilon_{Cu^0}$ , мэкв / см <sup>3</sup>	Доля объема пор, занятая медью, %	Средний диаметр частиц меди $d$ , нм
1	0.9 ± 0.1	1.6 ± 0.7	4 ± 2
2	1.6 ± 0.1	2.8 ± 1.2	–
3	2.4 ± 0.1	4.2 ± 1.7	–
5	4.0 ± 0.1	6.9 ± 2.9	6 ± 1
7	6.6 ± 0.5	11.2 ± 4.7	–
10	9.4 ± 0.5	16.3 ± 6.8	7 ± 2

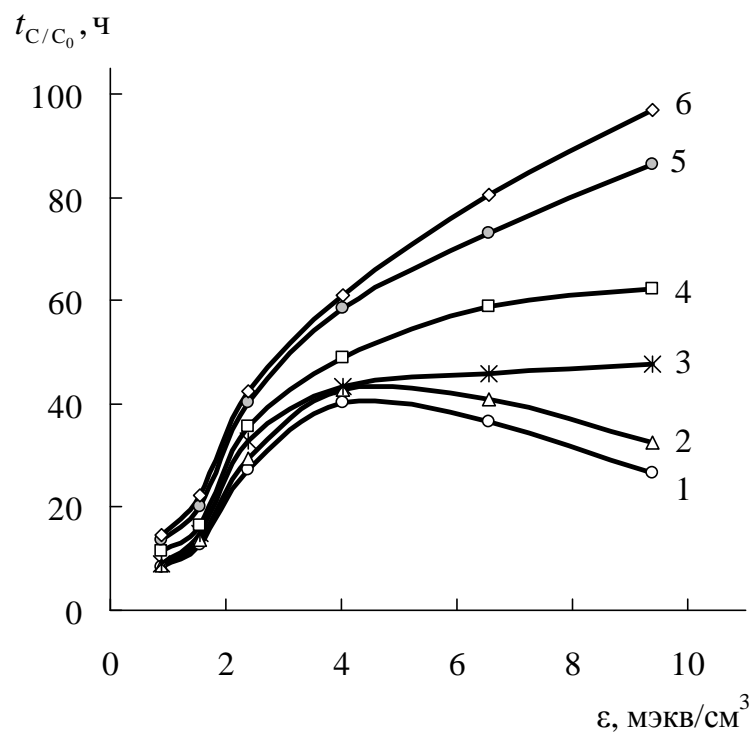
## 2.6.2. Эффект перколяции в динамике редокс-сорбции [361, 390]

Характеристику процесса редокс-сорбции кислорода проводили с использованием времени снижения относительной концентрации  $t_{c/c_0}$  на выходе из колонки до заданной величины. В качестве критерия производительности процесса приняли время, в течение которого содержание окислителя на выходе из нанокompозитного фильтра менее 10 мкг/л (10 ppb) (время проскока), чему соответствует  $c/c_0 \approx 0,001$ . Данное значение было выбрано, поскольку оно соответствует требуемому энергетической промышленностью содержанию растворенного в воде кислорода. На рис. 2.20 графически представлены зависимости времени проскока кислорода от содержания металлического компонента в композите. Заметно, что проявляется тенденция к увеличению времени проскока с ростом количества меди в нанокompозите до 4-5 мэкв/см<sup>3</sup>. В табл. 2.8 приведено изменение объема обескислороженной воды, нормированное на единицу емкости. Но при последующем наращивании емкости время проскока кислорода уменьшается. Для относительных концентраций, равных 0.1 и 0.5, наблюдается аналогичный максимум времени проскока, соответствующий указанному содержанию меди в НК.

**Таблица 2.8.**

Время проскока  $t_{np}$  кислорода ( $c/c_0 = 0.001$ ) для различных по емкости НК.

Число циклов осаждения $N$	Емкость НК по меди $\varepsilon_{Cu^0}$ , мэкв/см <sup>3</sup>	Время проскока кислорода $t_{np}$ , ч	Объем обескислороженной воды $V$ , л	Приведенное время проскока кислорода $t_{np} / \varepsilon_{Cu^0}$ , ч·мэкв <sup>-1</sup> ·см <sup>3</sup>	Приведенный объем обескислороженной воды $V / \varepsilon_{Cu^0}$ , л·мэкв <sup>-1</sup> ·см <sup>3</sup>
1	0.9 ± 0.1	8.3 ± 0.5	13.1 ± 0.8	9.2	14.5
2	1.6 ± 0.1	12.7 ± 0.5	19.9 ± 0.8	7.9	12.5
3	2.4 ± 0.1	27.3 ± 0.5	42.9 ± 0.8	11.4	17.9
5	4.0 ± 0.1	40.1 ± 0.5	63.0 ± 0.8	10.0	15.8
7	6.6 ± 0.5	36.5 ± 1.0	57.3 ± 1.6	5.5	8.7
10	9.4 ± 0.1	26.7 ± 1.0	41.9 ± 1.6	2.8	4.5



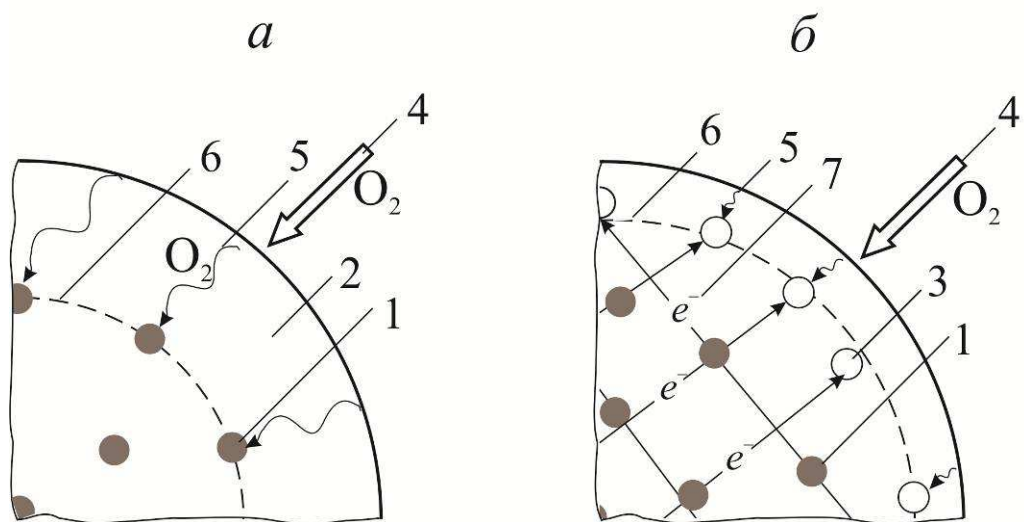
**Рис. 2.20.** Время  $t_{C/C_0}$  достижения заданной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$  в зависимости от емкости  $\epsilon_{\text{Cu}^0}$  при  $c/c_0$ : 1 - 0.001, 2 - 0.002, 3 - 0.005, 4 - 0.01, 5 - 0.05, 6 - 0.1.

Необходимо подчеркнуть наличие максимума зависимости времени проскока от содержания металла. Экстремальный характер выражен неравномерностью распределения продуктов реакции по высоте зернистого слоя. Позднее всего проскок кислорода в фильтрат наступает в случае емкости композита, соответствующей порогу перколяции электронной проводимости, что совпадает с данными, полученными в кинетических исследованиях. Сведенные в табл. 2.8 результаты также показывают максимум объема обескислороженной воды в расчете на единицу емкости меди в нанокompозите.

При низких соизмеримых емкостях НК по металлу и противоионам водорода кристаллиты меди в основном проявляют свойства отдельных частиц, окисляясь преимущественно до ионов. Причем, скорость реакции обусловлена диффузией молекулы кислорода к каждой отдельной частице (рис. 2.21а).

Высокоемкие проводящие материалы ( $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 5-10$  мэкв/см<sup>3</sup>) на начальной стадии окисления композита представляют собой коррозионный элемент: катодная реакция состоит в восстановлении кислорода поверхностными частицами металла (рис. 2.21б), а анодный – в ионизации меди по всему объему зерна, сопровождающийся переходом катионов на ионогенные группы. Контакт зерен между собой, имеющий место в стационарном зернистом слое, сокращает эффективную площадь поверхности, доступную для диффузии кислорода. Вероятным становится замедление процесса и ускорение выхода концентрационного фронта кислорода из слоя НК.

С развитием процесса по мере истощения матрицы ионами водорода анодная полуреакция протекает с образованием оксидов металла. При возникновении электронпроводящего кластера окислительно-восстановительная реакция между кислородом и металлом локализуется в приповерхностном слое гранулы. С возникновением проводящего кооператива частицы металла окисляются совместно: с увеличением плотности и электропроводности частиц происходит локализации редокс-



**Рис. 2.21.** Схема пространственной структуры композита с различным содержанием наночастиц металла при его окислении: *а* – малая емкость, *б* – высокая емкость. Обозначения: 1 –металлические наночастицы, 2 – движущаяся граница реакции, 3 – продукты окисления  $\text{Cu}^{2+}$ , 4, 5 – внешняя и внутренняя диффузия кислорода соответственно, 6 – оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ .

реакции между кислородом и металлическими центрами в приповерхностных слоях.

Итак, в кинетических свойствах отдельных гранул нанокompозита и динамических особенностях поведения слоя обнаружена общность, заключающаяся в наличии условия, при котором имеется оптимальное соотношение скорости и объема поглощенного кислорода в зависимости от количества допанта. Этому требованию отвечает достаточное количество металла для формирования единой перколяционной структуры. Вероятно, наиболее развитая поверхность и дефектная структура, состоящая из отдельных агрегатов, достигается при появлении бесконечного проводящего кластера. Указанный выше эффект позволяет выбрать оптимальную емкость нанокompозита по металлу для получения максимально интенсивного отклика химических, электрохимических, каталитических систем.

## 2.7. Выводы

1. Сложная структурная организация металлического компонента нанокompозитов составлена из нескольких уровней. Частицы размером менее 10 нм находятся на низшей ступени. Возможно срастание данных частиц друг с другом и с большими частицами на этапе роста кристалла. На следующем уровне расположены крупные частицы среднего размера до 100 нм. Число агрегатов меди в единице объема нанокompозита носит характерную зависимость от содержания внедренного металла пропорционально емкости вплоть до пяти циклов допирования, что связано с преобладанием формирования новых агрегатов над ростом имеющихся. После пятой посадки частицы срастаются и увеличиваются в размерах, формируется единый перколяционный кластер. Образование отдельных частиц происходит в незначительном количестве.

2. Металлы в нанокompозитах проявляют различную химическую активность. Скорость восстановления и соответственно степень редокс-сорбции кислорода в статических и динамических условиях увеличивается в



следующем ряду  $Ag < Bi < Ni < Cu$ . Наиболее полно процесс поглощения кислорода происходит медьсодержащим наноккомпозитом в силу повышенной химической активности.

3. С повышением содержания металла в полимерной матрице количество восстановленного кислорода возрастает, достигая максимального значения. До некоторого определенного содержания допанта отдельные частицы ионизируются с образованием противоионов металла, затем происходит окисление ансамбля частиц с формированием слоёв оксидных продуктов. Механизм процесса изменяется на пороге перколяции электронной проводимости наноматериала, ему соответствует максимальный объем поглощенного окислителя.

4. В динамических условиях рост емкости также способствует повышению количества поглощенного кислорода до определенного предела, свыше которого процесс замедляется, что выражается в появлении максимума времени проскока кислорода в фильтрат в зависимости от количества металла. Предел обусловлен переходом частиц от изолированного состояния к кооперативному и соответствующей сменой механизма процесса редокс-сорбции на пороге перколяции электронной проводимости наноккомпозита.

## ГЛАВА 3

### МАКРОКИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ МЕТАЛЛ- ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

В главе дано теоретическое описание макрокинетики редокс-сорбции, включая рассмотрение физико-химической модели, математическую постановку задачи, ее решение и анализ, а также экспериментальные исследования, сопоставление теории и эксперимента, выявление лимитирующих стадий и механизма процесса.

#### **3.1. Теоретическое описание макрокинетики редокс-сорбции** [33, 394-397]

##### **3.1.1. Физико-химическая модель процесса [33, 395]**

Описание макрокинетики эволюции наноразмерных частиц металла, находящихся на поверхности и в порах ионообменной матрицы, целесообразно дать посредством анализа процесса поглощения молекул кислорода, в ходе которого наночастицы эволюционируют. Представим процесс взаимодействия металл-ионообменного нанокompозита с молекулами сорбируемого вещества следующим образом. Пористый нанокompозитный материал приводится в контакт с раствором сорбата. Взаимодействие между сорбентом и сорбатом заключается в диффузии молекул сорбата к металлическим центрам сорбента и химической реакции с ними. Сорбент будем рассматривать в качестве квазигомогенной среды, обладающей одинаковой по объему материала диффузионной проницаемостью. Относительная равномерность распределения активных центров допускает такое условие. Сорбированный окислитель последовательно путем внешнего и затем внутреннего переноса подводится к металлическим активным центрам и химически взаимодействует с ними. Происходит микроскопически наблюдаемое стадийное превращение металла в оксиды промежуточной и конечной степени окисления.

Исследуемую систему можно описать следующими величинами. Окислитель А постоянной концентрации  $c_0$  в растворе поглощается редокс-сорбентом В в виде плоской мембраны полутолщиной  $d$ , цилиндрического волокна или сферического зерна радиусом  $R_0$ . Сорбент характеризуется редокс-емкостью  $\varepsilon$  и используется в восстановленной (металлической) исходной форме. Постоянство концентрации окислителя в растворе отвечает условию протекания процесса в неограниченном объеме. Поддерживается оно за счет непрерывного восполнения окислителя и принудительной конвекции (статический режим) или протока обновляющегося раствора (динамический режим).

В начале взаимодействия редокс-сорбента с окислителем происходит диффузионный перенос последнего к поверхности раздела фаз через слой раствора толщиной  $\delta$  (нернстовский неподвижный диффузионный слой). Предполагаем линейное приближение диффузионного потока окислителя в нем с коэффициентом диффузии  $D$ . В последующем происходит переход окислителя в фазу сорбента. Окислитель адсорбируется межфазной поверхностью. Очевидно, адсорбция происходит быстрее, чем процессы внутри сорбента. Ввиду низкой концентрации растворенного кислорода в воде возможно допустить, что веществ распределяется между фазами согласно закону Генри. Коэффициент распределения  $\gamma$  может быть равен, больше или меньше единицы.

В дальнейшем происходит редокс-превращение однородного материала сорбента по схеме



В результате реакции образуется промежуточный продукт С, за ним - конечный D. Отдельные стадии реакции сосредоточены на границах раздела фаз В/С и С/Д. Эффективные константы скоростей этих стадий  $k_1$  и  $k_2$  соответственно.

Так как в реальных системах редокс-емкость сорбента намного превышает концентрацию растворенного окислителя ( $c_0 \ll \epsilon$ ), то можно допустить нулевой порядок по активным центрам сорбента. По окислителю примем первый порядок, основанием для чего служат многочисленные факты замедленности присоединения первого электрона к молекуле кислорода [162, 163].

К месту реакции окислитель диффундирует через слои образующихся продуктов промежуточной и конечной стадий окисления толщиной  $\delta_1$  и  $\delta_2$  с коэффициентами диффузии  $D_1$  и  $D_2$  соответственно. Предполагаем, что рассматриваемый процесс является квазистационарным [398]. Под квазистационарностью в данном случае имеем в виду постоянный в каждый момент времени концентрационный профиль окислителя по толщине слоя продукта. Накопление окислителя не происходит, то есть количество окислителя, входящего в слой и вступающего в реакцию одинаково. Ориентировочные оценки показывают, что характерное время внутренней диффузии намного меньше времени продвижения реакционных границ. Действительно, если принять толщину диффузионного слоя порядка полутолщины мембраны или радиуса зерна ( $\sim 10^{-3}$  м), коэффициент внутренней диффузии кислорода на порядок меньше внешней ( $\sim 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с), то характерное время диффузии молекул кислорода составит десятки минут, тогда как время движения реакционных границ составит порядка нескольких десятков часов.

Будем рассматривать одномерную задачу. Диффузионный перенос вещества и движение границ химической реакции рассмотрим в направлении к поверхности сорбента.

### 3.1.2. Математическая постановка задачи. Плоские мембраны [33, 395]

На основании принятых допущений и предположений концентрационный фронт молекулярного окислителя представим в виде, изображенном на рис. 3.1.

Решение поставленной сопряженной краевой задачи проведем с помощью приема [399], согласно которому границы химических реакций, на которых происходит сток вещества, заменим на реакционные слои. Профиль концентрации окислителя в данном случае представим на рис. 3.2. Реакционные (активные) слои отличаются бесконечной диффузионной проницаемостью ( $D'_1, D'_2 \rightarrow \infty$ ) и конечной толщиной ( $\delta'_1, \delta'_2 = const$ ). Активные центры в них взаимодействуют с окислителем во всем объеме. Параметры реакционных слоев обозначены символами со штрихом.

Таким образом, скорость переноса вещества  $A$  в диффузионных слоях и окислительно-восстановительной реакции в активных слоях можно быть описана системой уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial c'_i}{\partial t} &= D'_i \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x^2} - k_i c'_i.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Решения дифференциальных уравнений (3.2) для плоских редокс-мембран получены в виде квазистационарных профилей

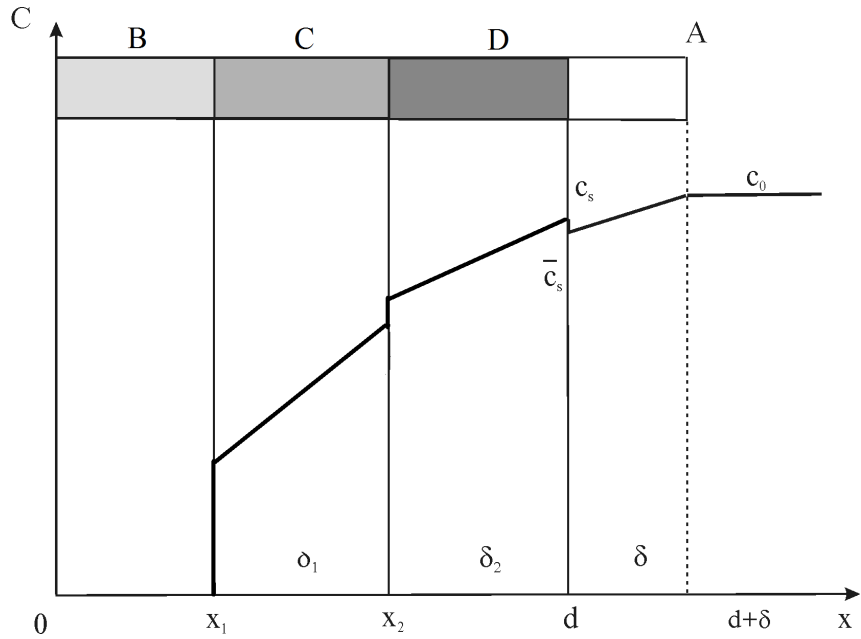
$$\begin{aligned}c_i &= a_i x + b_i, \\ c'_i &= a'_i sh(\alpha_i x) + b'_i ch(\alpha_i x),\end{aligned}\quad (3.3)$$

где  $\alpha_i = \sqrt{k_i/D'_i}$ ,  $i=1, 2$ .

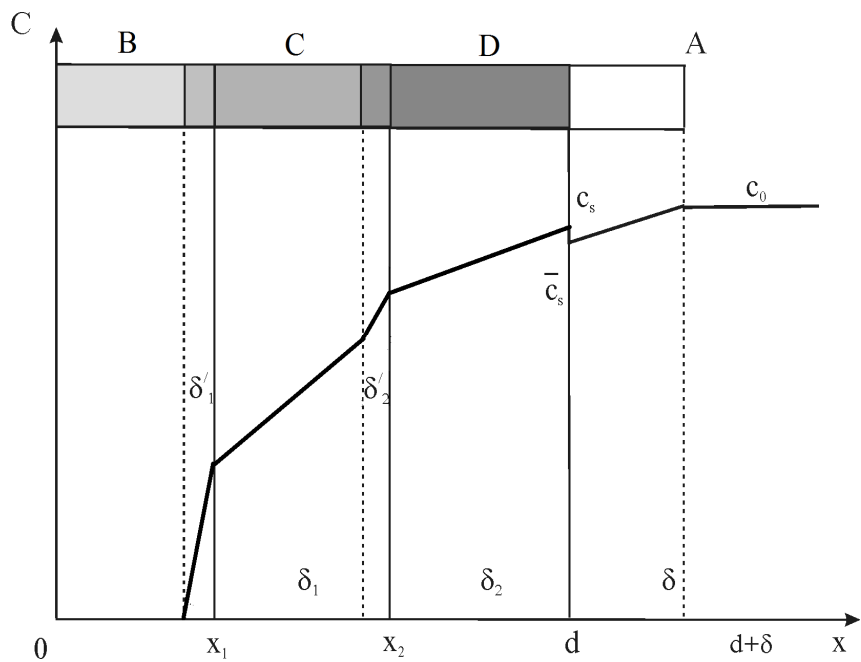
На внутренних границах сохраняются условия непрерывности концентрации и потока окислителя

$$\begin{aligned}c_i(t, x_i) &= c'_i(t, x_i), & c_1(t, x'_2) &= c'_2(t, x'_2), \\ j_i(t, x_i) &= j'_i(t, x_i), & j_1(t, x'_2) &= j'_2(t, x'_2),\end{aligned}\quad (3.4)$$

и непроницаемости непрореагировавшего ядра



**Рис. 3.1.** Профиль концентрации окислителя в мембране:  $c_s$  и  $\bar{c}_s$  – приповерхностная концентрация со стороны раствора и мембраны, соответственно,  $\delta_i$  – толщина слоя  $i$ -го продукта.



**Рис. 3.2.** Профиль концентрации окислителя в мембране с заменой границ химических реакций на реакционные слои  $\delta'_i$ .

$$j_1(t, x'_1) = 0. \quad (3.5)$$

Здесь  $j_i = -D_i \nabla \bar{c}_i$ ,  $j'_i = -D'_i \nabla c'_i$ . На границе сорбента с раствором будут выполняться условия межфазного равновесия

$$\bar{c}_2(t, d) = \gamma c_2(t, d) \quad (3.6)$$

и условие непрерывности потока сорбируемого вещества

$$D_2 \nabla \bar{c}_2(t, d) = D \frac{c_0 - c_2(t, d)}{\delta}. \quad (3.7)$$

Через  $c_2(t, d)$  обозначена концентрация окислителя  $c_s$  на поверхности со стороны раствора, а через  $\bar{c}_2(t, d)$  – приповерхностная концентрация окислителя  $\bar{c}_s$  со стороны сорбента.

Скорость увеличения толщин слоев продуктов реакции зависит от количества окислителя, прореагировавшего на границах слоев,

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_1}{dt} &= k_1 [c'_1(t, x_1) - c'_1(t, x'_1)] - k_2 [c'_2(t, x_2) - c'_2(t, x'_2)], \\ \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_2}{dt} &= k_2 [c'_2(t, x_2) - c'_2(t, x'_2)], \end{aligned} \quad (3.8)$$

что связано уравнениями баланса с количеством вещества, поступившим вследствие диффузионной поставки

$$\begin{aligned} k_1 [c'_1(t, x_1) - c'_1(t, x'_1)] &= -j_1(t, x_1), \\ k_2 [c'_2(t, x_2) - c'_2(t, x'_2)] &= -j_2(t, x_2) + j_1(t, x'_2). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Подставим (3.9) в (3.8) тогда система приобретет вид

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_1}{dt} &= -j_1(t, x_1) + j_2(t, x_2) - j_1(t, x'_2), \\ \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_2}{dt} &= j_1(t, x'_2) - j_2(t, x_2). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Поскольку в каждой стадии окисления (до промежуточного и конечного продукта) участвует равное количество электронов, то редокс-емкости нанокompозита в этих стадиях одинаковы и равны 1/2 от общей емкости.

Введем выражения для квазистационарных профилей (3.3) в уравнения баланса (3.9), будем иметь

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_1}{dt} &= 2D_1 a_1 - D_2 a_2, \\ \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_2}{dt} &= -D_1 a_1 + D_2 a_2.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  найдены из (3.3) с учетом граничных условий (3.4) – (3.7).

Пренебрегая толщинами реакционных слоев и вводя комплексы кинетических констант  $d_{ij} = D_i / (D'_j \alpha_j^2 \delta'_j d) = D_i / (k_j \delta'_j d)$  и переменные  $\Delta_1 = (x_2 - x_1)/d$ ,  $\Delta_2 = 1 - x_2/d$ ,  $\tilde{\Delta}_1 = \Delta_1 + d_{11} + d_{12}$ ,  $\tilde{\Delta}_2 = \Delta_2 + d_{22} + D_2 \delta \gamma / (Dd)$ , получим

$$a_1 = \frac{c_0 \gamma d_{22}}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}, \quad a_2 = \frac{c_0 \gamma \tilde{\Delta}_1}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}, \quad (3.12)$$

Выражения (3.12) подставим в (3.10) и перейдем к безразмерным толщинам слоев  $\tilde{\Delta}_1$  и  $\tilde{\Delta}_2$ , получим уравнения (3.11) в виде

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon d}{2} \frac{d\tilde{\Delta}_1}{dt} &= \frac{2D_1 c_0 \gamma d_{22} - D_2 c_0 \gamma \tilde{\Delta}_1}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}, \\ \frac{\varepsilon d}{2} \frac{d\tilde{\Delta}_2}{dt} &= \frac{-D_1 c_0 \gamma d_{22} + D_2 c_0 \gamma \tilde{\Delta}_1}{d(\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22})}.\end{aligned}\quad (3.13)$$

Учтем, что  $D_1 d_{22} = D_1 D_2 / (k_2 \delta'_2 d) = D_2 d_{12}$  и введем переменную  $\tau = 2D_2 c_0 \gamma t / (\varepsilon d^2)$ . Тогда система уравнений (3.13) преобразуется следующим образом

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{\Delta}_1}{d\tau} &= \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22}}, \\ \frac{d\tilde{\Delta}_2}{d\tau} &= \frac{\tilde{\Delta}_1 - d_{12}}{\tilde{\Delta}_1 \tilde{\Delta}_2 - d_{12} d_{22}}.\end{aligned}\quad (3.14)$$

Начальные условия для (3.14) имеют вид



$$\begin{aligned}\tilde{\Delta}_1(0) &= d_{11} + d_{12}, \\ \tilde{\Delta}_2(0) &= d_{22} + \frac{1}{Bi},\end{aligned}\quad (3.15)$$

где

$$Bi = \frac{Dd}{D_2\delta\gamma} \quad (3.16)$$

- известный диффузионный параметр Био [400].

### 3.1.3. Аналитическое решение задачи [33, 395]

Решение системы (3.14) с начальными условиями (3.15) позволяет получить законы роста толщин слоев промежуточного и конечного продуктов окисления наночастиц металла. Для этого в системе (3.14) второе уравнение поделим на первое и разделим переменные

$$d\tilde{\Delta}_2 = \frac{\tilde{\Delta}_1 - d_{12}}{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1} d\tilde{\Delta}_1. \quad (3.17)$$

Проинтегрируем выражения (3.17) от 0 до  $\tilde{\Delta}_2$  и от 0 до  $\tilde{\Delta}_1$  соответственно

$$\tilde{\Delta}_2 = -\tilde{\Delta}_1 - d_{12} \ln \left| \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + d_{22} + d_{12} + d_{11} + \frac{1}{Bi}. \quad (3.18)$$

Как видно, выражение (3.18) связывает между собой безразмерные толщины слоев  $\tilde{\Delta}_2$  и  $\tilde{\Delta}_1$ . Перейдем к  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , тогда

$$\Delta_2 = -\Delta_1 - d_{12} \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right|. \quad (3.19)$$

В соответствии с (3.17) выразим  $d\tilde{\Delta}_2$  через  $d\tilde{\Delta}_1$  и подставим это выражение в первое уравнение (3.14). Разделим переменные и проинтегрируем

$$\begin{aligned}\frac{\tilde{\Delta}_1}{2} + \left( d_{12} - d_{22} - d_{11} - \frac{1}{Bi} \right) \tilde{\Delta}_1 + \left( 2d_{12}^2 - d_{12}d_{22} - 2d_{12}d_{11} - 2d_{12} \frac{1}{Bi} \right) \ln \left| \tilde{\Delta}_1 - 2d_{12} \right| + \\ + d_{12} \tilde{\Delta}_1 \ln \left| \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{d_{12} - d_{11}} \right| - d_{12} \tilde{\Delta}_1 - 2d_{12}^2 \ln \left| \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + d_{12}^2 \ln^2 \left| \frac{2d_{12} - \tilde{\Delta}_1}{d_{12} - d_{11}} \right| = \tau + C.\end{aligned}\quad (3.20)$$

Найдем постоянную интегрирования  $C$ , используя начальные условия (3.15)

$$\frac{(d_{11} + d_{12})^2}{2} - \left( d_{22} + d_{11} + \frac{1}{Bi} \right) (d_{11} + d_{12}) - d_{12} \left( d_{22} + 2d_{11} + \frac{2}{Bi} \right) \ln |d_{12} - d_{11}| = C. \quad (3.21)$$

Подставим  $C$  в (3.20), перейдем к  $\Delta_1$  и упростим полученное выражение

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_1^2}{2} + \Delta_1 \left( d_{12} - d_{22} - \frac{1}{Bi} \right) + d_{12} \Delta_1 \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + \\ & + \left( d_{12}^2 - d_{22} d_{12} - d_{11} d_{12} + 2d_{12} \frac{1}{Bi} \right) \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + d_{12}^2 \ln^2 \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| = \tau. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Таким образом, решение системы (3.14) в обозначениях  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta_1^2}{2} + \Delta_1 \left( d_{12} - d_{22} - \frac{1}{Bi} \right) + d_{12} \Delta_1 \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| - d_{12} \left( d_{11} - d_{12} + d_{22} + \frac{2}{Bi} \right) \times \\ & \times \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| + d_{12}^2 \ln^2 \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right| = \tau, \\ & \Delta_2 = -\Delta_1 - d_{12} \ln \left| 1 - \frac{\Delta_1}{d_{12} - d_{11}} \right|. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Система полученных кинетических уравнений (3.23) обладает большей общностью, чем известные решения [120-129]. и в частных случаях может быть сведена к ним. Она достаточно полно описывает процесс редокс-сорбции в различных условиях и позволяет контролировать скорость процесса в зависимости не только от внутренних, но и внешних параметров, в частности, критерия Био.

При разложении логарифмической функции системы уравнений (3.23) в ряд и ограничении первым членом разложения для  $x < 0.2$  погрешность расчетов не превышает 10%. Выполненные преобразования позволяют представить систему (3.23) в виде

$$\begin{aligned} & \Delta_1^2 \frac{d_{12}^2 + d_{11}^2}{2(d_{12} - d_{11})^2} + \Delta_1 \frac{d_{22} d_{11} + \frac{1}{Bi} (d_{12} + d_{11})}{d_{12} - d_{11}} = \tau, \\ & \Delta_2 = \frac{d_{11}}{d_{12} - d_{11}} \Delta_1. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Введем параметр  $k = d_{11}/d_{12} \approx k_2/k_1$ , представляющий собой отношение констант скоростей отдельных стадий реакции:

$$\Delta_1^2 \frac{1+k^2}{2(1-k)^2} + \Delta_1 \frac{kd_{22} + \frac{1}{Bi}(1+k)}{1-k} = \tau, \quad (3.25)$$

$$\Delta_2 = \frac{k}{1-k} \Delta_1.$$

Как следует из (3.25), толщины слоев  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  находятся в параболической зависимости от времени. Учет внешней диффузии в них проводится по величине  $1/Bi$ .

$$\Delta_1 = -\frac{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)(1-k)}{k^2+1} + \frac{(1-k)\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{k^2+1}, \quad (3.26)$$

$$\Delta_2 = -k \frac{kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)}{k^2+1} + \frac{k\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{k^2+1}.$$

Для нахождения числовых значений основных характеристик редокс-сорбции, таких как положение движущихся границ отдельных стадий химической реакции  $\xi_1$  и  $\xi_2$  и степень редокс-сорбции  $\alpha$  в явном виде, обратимся к рис. 3.1 и 3.2. Из рисунков видно, что если не учитывать толщины реакционных слоев, то координаты фронтов реакции  $\xi_1$  и  $\xi_2$  можно представить в виде  $\xi_1 = x_1/d$ ,  $\xi_2 = x_2/d$ , они связаны с толщинами диффузионных слоев  $\Delta_1 = \xi_2 - \xi_1$ ,  $\Delta_2 = 1 - \xi_2$ . В таком случае имеем

$$\xi_1 = 1 + \frac{kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)}{k^2+1} - \frac{\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{k^2+1}, \quad (3.27)$$

$$\xi_2 = 1 + \frac{k\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)}{k^2+1} - \frac{k\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{k^2+1}.$$

Степень полноты сорбции связана с координатами реакции

$$\alpha = 1 - \frac{\xi_1 + \xi_2}{2}. \quad (3.28)$$

Воспользуемся (3.27) и получим аналитическое выражение для  $\alpha(\tau)$

$$\alpha = - \frac{(k+1) \left( kd_{22} + \frac{1}{Bi} (k+1) \right)}{2(k^2+1)} + \frac{(k+1) \sqrt{\left( kd_{22} + \frac{1}{Bi} (k+1) \right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{2(k^2+1)}. \quad (3.29)$$

Таким образом, в отличие от известных моделей, основные уравнения данной кинетической модели (3.23), (3.27) и (3.29) учитывают не только внутренние стадии, но и внешнюю диффузию в процесс редокс-сорбции молекулярного окислителя из раствора мембраной с восстановительной функцией.

### 3.1.4. Анализ кинетической модели [33, 395]

Полученные кинетические зависимости могут быть проанализированы с помощью известных комплексов кинетических констант  $d_{ij}$  и  $D_i\gamma$ . С этой целью используем набор известных ранее [127] данных. По ним согласно уравнению (3.29) получим расчетные кривые для степени редокс-сорбции  $\alpha$  как функции безразмерного времени  $\tau$ . На рис. 3.3 приведены полученные кинетические кривые для различных значений диффузионного критерия Био.

Прежде всего следует отметить существенное влияние внешней диффузии на скорость процесса. Она закономерно повышается с ростом  $Bi$ . Однако во времени не остается постоянной. Постепенно влияние внешней диффузии снижается, несмотря на постоянство  $Bi$ . Происходящий рост толщины внутريدиффузионных слоев продуктов меняет соотношение вклада внешне- и внутريدиффузионного сопротивлений.

Оценить эти изменения лучше всего позволяет поверхностная концентрация, которая соответствующим образом меняется с течением процесса. Уравнение для поверхностной концентрации можно получить из условия (3.7) с учетом (3.12)

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{1}{Bi} \frac{\frac{2\alpha(d_{12} - d_{11})}{d_{12} + d_{11}} + d_{11} + d_{12}}{\left( \frac{2\alpha(d_{12} - d_{11})}{d_{12} + d_{11}} + d_{11} + d_{12} \right) \left( \frac{2d_{11}}{d_{12} + d_{11}} \alpha + d_{22} + \frac{1}{Bi} \right) - d_{12}d_{22}}, \quad (3.30)$$

где  $c_s$  – приповерхностная концентрация окислителя в растворе.

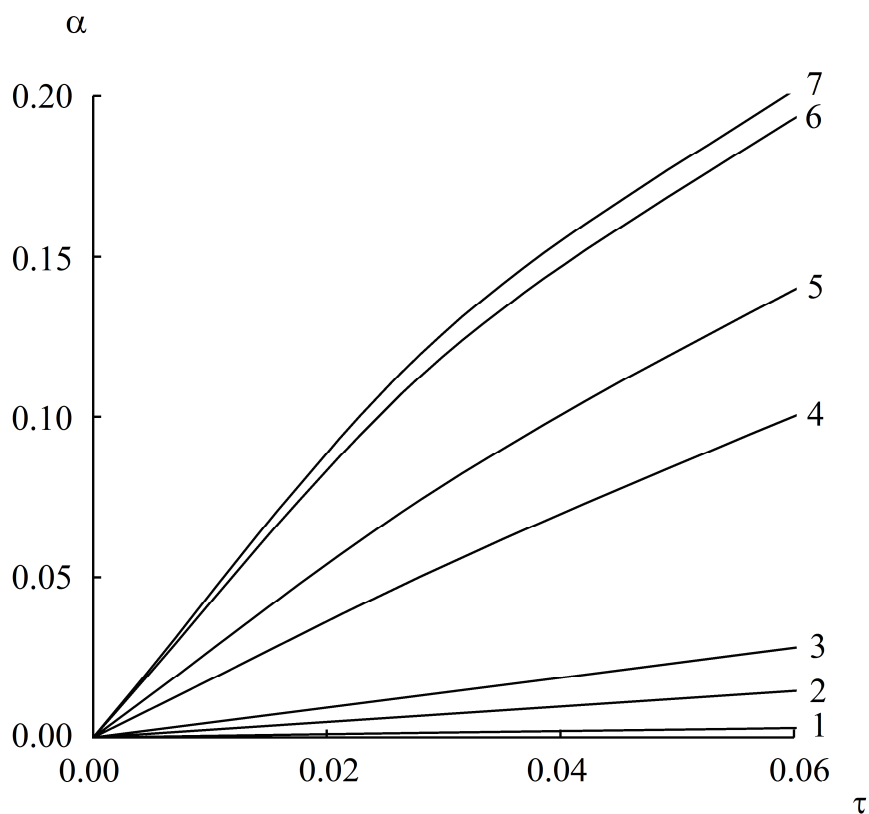
Рис. 3.4, построенный согласно уравнению (3.30), указывает на наибольшие изменения приповерхностной концентрации в начале процесса. Постепенно по мере расширения внутридиффузионных слоев продуктов реакции происходит выравнивание приповерхностной концентрации окислителя и соответственно уменьшается внешнедиффузионное сопротивление.

Поведение редокс-сорбента в процессе поглощения вещества описывается такой важной величиной, как время полного истощения его окислительно-восстановительной емкости. Поскольку процесс сорбции многостадийен, его оценка может быть проведена по двум характерным величинам – времени достижения  $\tau^*$  середины мембраны первым фронтом ( $\xi_1 = 0$ ), характеризующим распространение промежуточного продукта, и времени достижения  $\tau^{**}$  середины мембраны вторым фронтом ( $\xi_2 = 0$ ), характеризующим распространение конечного продукта.

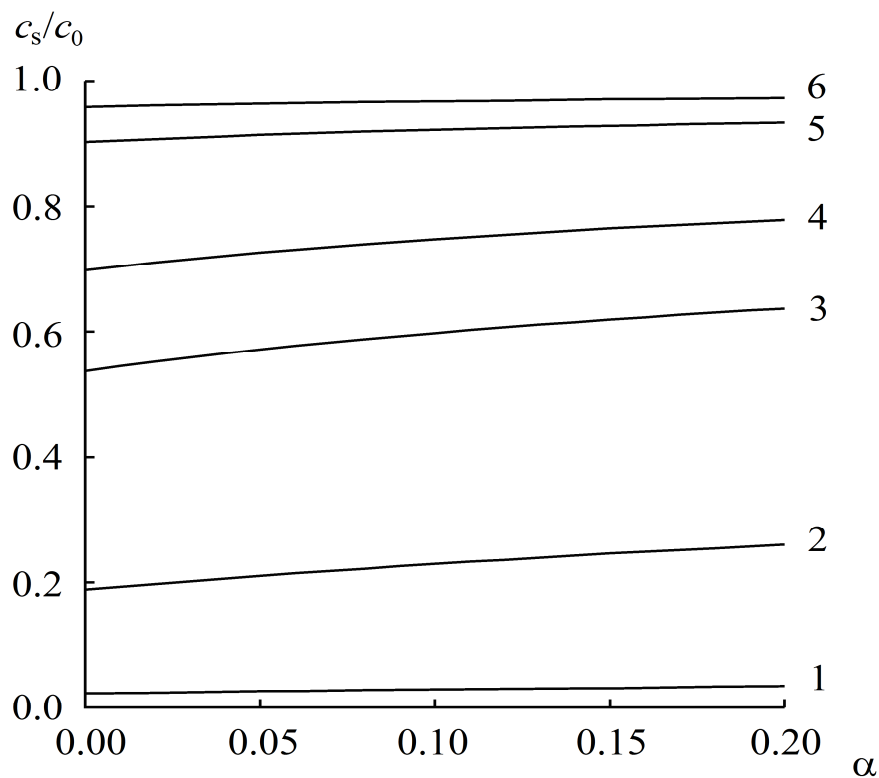
Подстановка условия  $\xi_1 = 0$  во второе из уравнений системы (3.17) приводит к соотношению для пространственной координаты второй стадии

$$\xi_2^* = (d_{12} - d_{11}) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d_{12}} \right] \right). \quad (3.31)$$

По достижении первой границей середины мембраны толщина диффузионного слоя промежуточного продукта  $\delta_1$  будет максимальна. С учетом (3.31) из первого уравнения системы (3.23) получим следующее выражение для искомой характеристики  $\tau^*$



**Рис. 3.3.** Зависимость от безразмерного времени  $\tau$  степени полноты редокс-сорбции  $\alpha$  нанокompозитами в форме плоских мембран при критерии  $Bi$ : 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 50; 7 – 100.



**Рис. 3.4.** Соотношение  $c_s/c_0$  в зависимости от степени редокс-сорбции  $\alpha$  для значений  $Bi$ : 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 40; 6 – 100.

$$\begin{aligned} \tau^* = & \frac{(d_{12} - d_{11})^2}{2} \left( 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d_{12}} \right] \right)^2 + (d_{12} - d_{11}) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d_{12}} \right] \right) \times \\ & \times \left( d_{12} - d_{22} - 1 - \frac{1}{Bi} \right) + d_{11} - d_{12} + d_{22} + \frac{2}{Bi} + 1. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Тогда профиль концентрации окислителя в сорбенте будет иметь вид (рис. 3.5), а решение системы двух уравнений диффузии для реакционного слоя  $\delta_2$  и диффузионного слоя конечного продукта приведет к следующему закону движения фронта

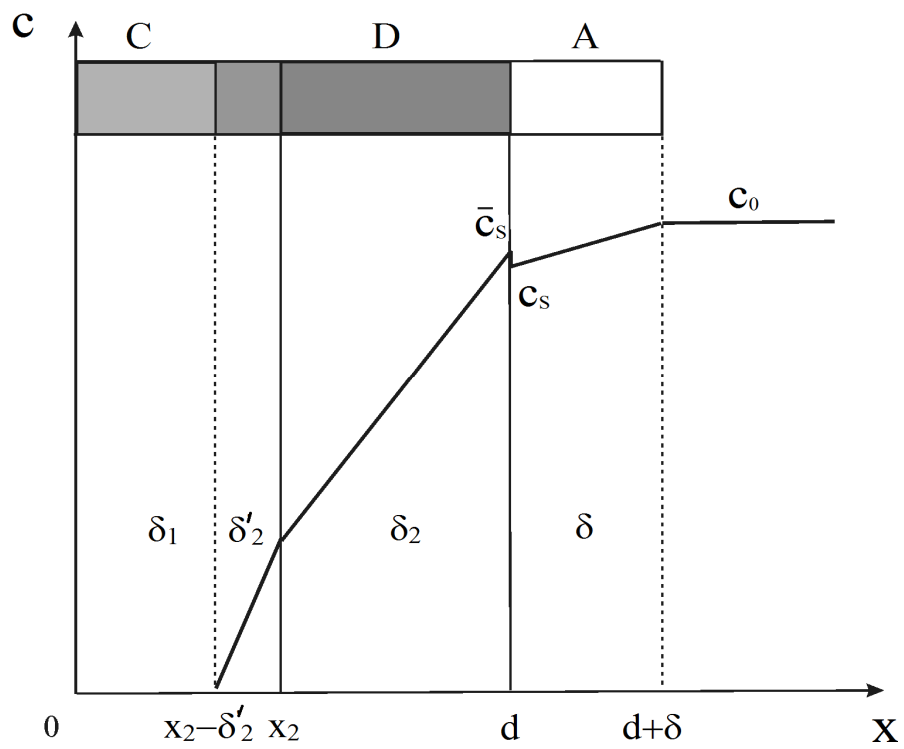
$$\tau = \frac{(1 - \xi_2)^2}{2} + d_{22}(1 - \xi_2) + \frac{1 - \xi_2}{Bi} - d_{12} \left\{ 1 - (d_{12} - d_{11}) \cdot \left( 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d_{12}} \right] \right) \right\} + d_{11} + \frac{1}{2} + \frac{1}{Bi} \quad (3.33)$$

Выражение для  $\tau^{**}$  найдем из (3.33) подстановкой условия  $\xi_2 = 0$

$$\tau^{**} = 1 + d_{12}(d_{12} - d_{11}) \cdot \left( 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d_{12}} \right] \right) + d_{11} + d_{22} - d_{12} + \frac{2}{Bi}. \quad (3.34)$$

Уравнения (3.32) и (3.34) содержат диффузионный критерий Био, из чего следует зависимость определяемых ими характеристик от гидродинамического режима.

На основании проведенного анализа появляется возможность теоретической оценки оптимального гидродинамического режима, при котором наступает предельная скорость процесса. Эти условия наступают при интенсивных гидродинамических режимах, когда вклад внешнедиффузионных ограничений становится минимальным, основным видом ограничений становятся внутренние стадии, что проявляется в независимости степени редокс-сорбции  $\alpha$  от диффузионного критерия  $Bi$ . Представленные на рис. 3.6 кривые позволяют определить параметр  $Bi^*$ , характеризующий оптимальное соотношение диффузионных сопротивлений взаимодействующих фаз сорбента и раствора. Из значения  $Bi^*$  можно отыскать толщину внешнедиффузионного слоя и интенсивность гидродинамического режима.



**Рис. 3.5.** Профиль концентрации окислителя в редокс-сорбенте при  $\tau^* < \tau < \tau^{**}$ .



При анализе макрокинетической модели важно показать, что полученное основное кинетическое уравнение (3.29) обладает свойством предельного перехода к частным зависимостям. Так, при равенстве констант скоростей отдельных стадий химической реакции ( $k_1=k_2$ ,  $k=1$ ) промежуточный продукт не накапливается. Тогда при устранении внешнедиффузионных ограничений ( $k=1$ ,  $Bi \rightarrow \infty$ ) уравнение (3.29) переходит в известные кинетические соотношения [33, 73]. Для быстрой одностадийной реакции и лимитирования процесса стадией внутренней диффузии ( $d_{22} \rightarrow \infty$ )

$$\alpha = \left( \frac{2\bar{D}\gamma_0}{d^2\varepsilon} t \right)^{1/2}. \quad (3.35)$$

Для замедленной одностадийной реакции и быстрой диффузии ( $d_{22} \rightarrow 0$ ) имеет место кинетический контроль

$$\alpha = \frac{2k_2\gamma_0\delta'}{d\varepsilon} t. \quad (3.36)$$

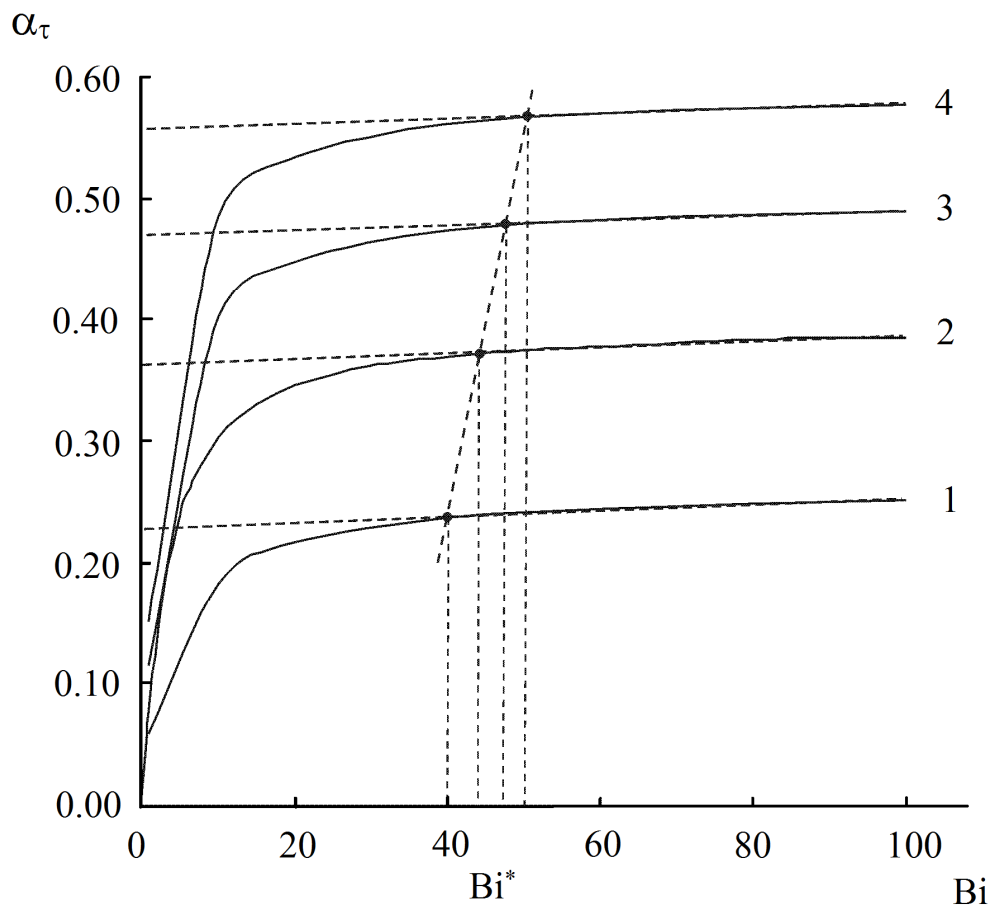
Если одностадийная реакция протекает ( $k=1$ ,  $d_{22}=0$ ), процесс может лимитироваться не только внутренней диффузией, но и внешней (смешаннодиффузионный контроль), то уравнение (3.29) примет вид

$$\alpha^2 + 2\frac{\alpha}{Bi} = \frac{2\bar{D}c_0\gamma}{\varepsilon d^2} t. \quad (3.37)$$

Уравнение (3.37) совпадает с точностью до постоянных, зависящих от геометрии задачи, с известной зависимостью  $\alpha - \tau$  частиц сорбента в форме сферических зерен [122].

### 3.1.5. Цилиндрические волокна [396]

При переходе от плоских мембран к цилиндрическим волокнам с радиусом  $R$  и с учетом замены границ со стоком вещества на реакционные (активные) слои система уравнений диффузии (3.2) примет вид



**Рис. 3.6.** Степень полноты редокс-сорбции  $\alpha$  на мембране в зависимости от величины критерия  $Bi$  при различном времени  $\tau$  (t, ч): 1 – 0.08 (30), 2 – 0.17 (60), 3 – 0.25 (90), 4 – 0.34 (120).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c'_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c'_i}{\partial R} \right),$$

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t} = D'_i \left( \frac{\partial^2 c'_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial c'_i}{\partial R} \right) - k_i c'_i \quad (i=1,2)$$
(3.38)

Граничные условия (3.4) – (3.7) остаются справедливыми. Решением системы (3.38) будут уравнения для квазистационарных концентрационных профилей

$$c_i = a_i \ln R_i + b_i,$$

$$c'_i = a'_i I_0(\alpha_i R_i) + b'_i K_0(\alpha_i R_i),$$
(3.39)

В которых  $I_0$ ,  $K_0$  – модифицированные функции Бесселя, которые могут быть выражены следующими соотношениями в случае малых значений аргументов

$$I_0(\alpha_i R_i) = 1 + \frac{\alpha_i^2 R_i^2}{4},$$

$$K_0(\alpha_i R_i) = -\ln(\alpha_i R_i).$$
(3.40)

Общие решение (3.39) и граничные условия (3.4) – (3.7) позволяют найти выражения для коэффициентов

$$a_1 = \frac{c_0 \gamma \xi_1 d_{22}}{Z_u},$$

$$a_2 = \frac{c_0 \gamma \left( -\xi_1 \xi_2 \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} + \xi_1 d_{12} + \xi_2 d_{11} \right)}{Z_u}.$$
(3.41)

Здесь  $\xi_i = R_i/R_0$  – безразмерная координата реакционного фронта,

$d_{ij} = D_i/(k_j \delta'_j R_0)$  – безразмерные комплексы кинетических констант,

$Z_u = \left( \frac{1}{Bi} - \ln \xi_2 \right) \left( -\xi_1 \xi_2 \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} + \xi_1 d_{12} + \xi_2 d_{11} \right) + d_{11} d_{22} - \xi_1 \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} d_{22}$ , критерий  $Bi$  –

диффузионный параметр, характеризующий соотношение вкладов внешней и внутренней диффузии в скорость процесса на частицах редокс-сорбента цилиндрической и сферической формы радиусом  $R_0$

$$Bi = \frac{DR_0}{D_2 \delta' \gamma}.$$
(3.42)

Эффективная толщина внешнедиффузионного слоя  $\delta'$  учитывает радиус кривизны поверхности и согласно [268] равна  $\delta' = \delta(1 + \delta/R_0)^{-1}$ .

Так как толщины реакционных слоев  $\delta'_i$  много меньше толщин соответствующих диффузионных слоев  $\delta_i$ , безразмерные координаты реакции и толщины слоев промежуточного и конечного продуктов связаны соотношениями:  $\delta_1 = \xi_2 - \xi_1$ ,  $\delta_2 = 1 - \xi_2$ . Подобно случаю плоских мембран составим уравнения баланса для двух фронтов реакции

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2} \frac{dR_1}{dt} &= J_1(R_1), \\ \frac{\varepsilon}{2} \frac{dR_2}{dt} &= -J_1(R_2) + J_2(R_2), \end{aligned} \quad (3.43)$$

где  $J_i(R_j) = -D_i a_i / R_j$ .

Система уравнений баланса (3.43) с учетом выражения для коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  (3.41) запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{d\tau} &= -\frac{d_{12}}{Z_u}, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{\xi_1 \ln(\xi_2/\xi_1) + d_{11}}{Z_u}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

где  $\tau = 2D_2 c_0 \gamma t / (\varepsilon R_0^2)$  – безразмерное время.

Когда первая граница достигнет центра волокна, процесс движения фронта химической реакции второй стадии будет описываться уравнением

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 0, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{1}{\left(\frac{1}{Bi} - \ln \xi_2\right) \xi_2 + d_{22}}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

А степень полноты сорбционного процесса на цилиндрическом волокне определится соотношением

$$\alpha = 1 - \frac{(\xi_1^2 + \xi_2^2)}{2}. \quad (3.46)$$

В начальный период времени степени сорбции малы, а  $\xi_1$  и  $\xi_2$  близки к единице, тогда скорость движения фронтов реакции на волокнах описывается уравнениями, сходными с аналогичными уравнениями для мембран

$$\begin{aligned}\frac{d\xi_1}{d\tau} &= -\frac{d_{12}}{Z_m}, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{\xi_2 - \xi_1 + d_{11}}{Z_m},\end{aligned}\tag{3.47}$$

$$\text{где } Z_m = (\xi_2 - \xi_1 + d_{11} + d_{12}) \left(1 - \xi_2 + \frac{1}{Bi}\right).$$

### 3.1.6. Сферические зерна [396]

В случае сорбентов сферической формы система кинетических уравнений (3.2) принимает следующий вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c_i}{\partial R} \right), \\ \frac{\partial c'_i}{\partial t} &= D'_i \left( \frac{\partial^2 c'_i}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c'_i}{\partial R} \right) - k_i c'_i,\end{aligned}\tag{3.48}$$

и имеет граничные условия (3.4) – (3.7). В квазистационарном допущении решение системы (3.48) может быть представлено в следующей форме

$$\begin{aligned}c_i &= \frac{a_i}{R} + b_i, \\ c'_i &= \frac{a'_i \operatorname{sh} \alpha_i R}{R} + \frac{b'_i \operatorname{ch} \alpha_i R}{R}, \quad i = 1, 2.\end{aligned}\tag{3.49}$$

В этих уравнениях выражения для коэффициентов находятся из граничных условий

$$\begin{aligned}a_1 &= -\frac{c_0 \gamma R_0 \xi_2 \xi_1^2 d_{22}}{Z_c}, \\ a_2 &= -\frac{c_0 \gamma R_0 \xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2)}{Z_c},\end{aligned}\tag{3.50}$$

где  $Z_c = \left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \left(\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2\right) - d_{22} (\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2)$ .

Подставим выражения (3.50) в уравнения движения границ (3.43), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{d\tau} &= -\frac{d_{12}\xi_2}{Z_c}, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{\xi_1(\xi_2 - \xi_1) + d_{11}\xi_2}{Z_c}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

При достижении первой границы центра зерна система (3.51) переходит в

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 0, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{1}{\left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \xi_2 + d_{22}}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Степень полноты редокс-сорбции для сферической гранулы выразится как

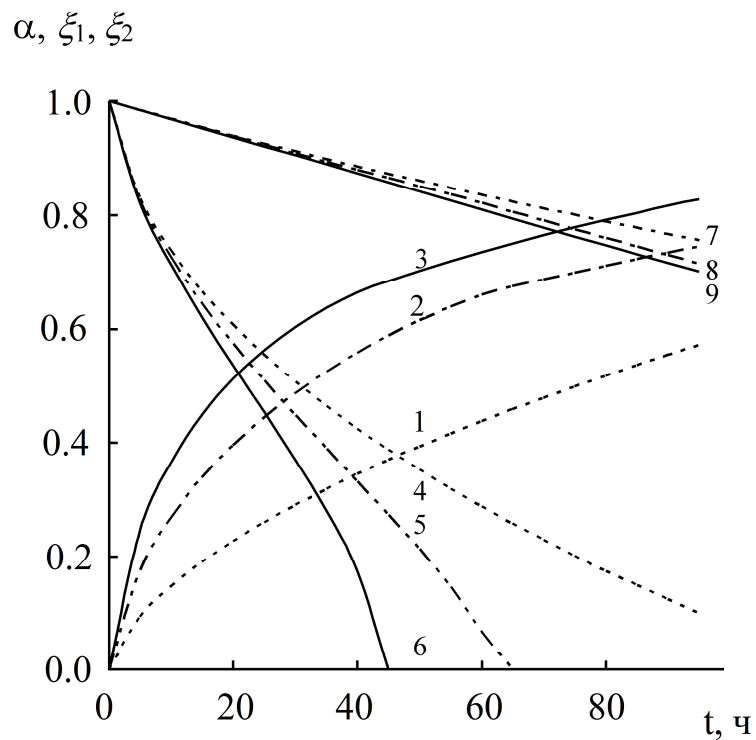
$$\alpha = 1 - \frac{(\xi_1^3 + \xi_2^3)}{2}. \quad (3.53)$$

Если  $\alpha \ll 1$ , то система уравнений (3.51) перейдет в уравнения для плоской мембраны, например, в (3.14), что подтверждается совпадением начальных участков кривых  $\xi_i(t)$  для нанокомпозитов различных геометрических форм (рис. 3.7). Расчет кинетических кривых выполнялся на основе известных значений параметров процесса [127]. Данный рисунок также показывает преимущество сферической формы сорбента в сравнении с плоской и цилиндрической.

Подобно (3.30) вклад внешней диффузии оценивался по координатам отдельных стадий химической реакции

$$\frac{c_s}{c_o} = 1 - \frac{1}{Bi} \left[ \frac{\xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2)}{Z_c} \right], \quad (3.54)$$

где  $Z_c = f(\xi_1, \xi_2)$ .



**Рис. 3.7.** Степень редокс-сорбции  $\alpha$  (1-3) и пространственные координаты  $\xi_1$  (4-6) и  $\xi_2$  (7-9) в функции времени в частицах нанокompозита ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме различной геометрии:

- - плоская мембрана;      - · - · - цилиндрическое волокно;
- - сферическое зерно.

В целом предлагаемая математическая модель макрокинетики молекулярной редокс-сорбции отличается от известных ранее своей общностью. Она включает в рассмотрение все основные стадии процесса: внешнюю диффузию, внутреннюю диффузию, стадийную окислительно-восстановительную реакцию, что позволяет оценить скорость редокс-сорбционного процесса в зависимости от различных внешних и внутренних факторов.

### 3.2. Сопоставление теории и эксперимента [33, 396]

#### 3.2.1. Численное решение обратной кинетической задачи [396]

*Методика компьютерного эксперимента.* Поиск кинетических параметров процесса проводился на основании экспериментальных данных. С этой целью была сформулирована задача оптимизации. Проводилась минимизация суммы квадратов отклонений экспериментальных данных от получаемых в результате численного интегрирования уравнений (3.51)

$$\Phi(P) = \sum_{n=1}^N [X(t_n, P) - X^{\text{э}}(t_n)]^2. \quad (3.55)$$

Интегрирование выполнялось в пространстве кинетических параметров  $P \{d_{ij}, \bar{D}_2, \gamma, Bi\}$ . Учитывались ограничения, задаваемые на основе физического смысла величин, а именно:  $d_{12} > d_{22} > 0$ ,  $d_{12} > d_{11} > 0$ ,  $D > 0$ ,  $Bi > 1$ . Величины  $X(t_n, P)$  и  $X^{\text{э}}(t_n)$  есть рассчитанные и экспериментальные координаты  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  и степень редокс-сорбции  $\alpha$  в точках  $t_n$  соответственно,  $N$  – число заданных из эксперимента значений.

Используя квадратичные штрафы преобразуем настоящую задачу в последовательность задач безусловной оптимизации целевых функций [401]. В основу алгоритма решения каждой из задач положен метод градиентного спуска [402]. Направления вектора рассчитывались по первым разностным аппроксимациям производных целевой функции. При расчете  $X(t_n, P)$



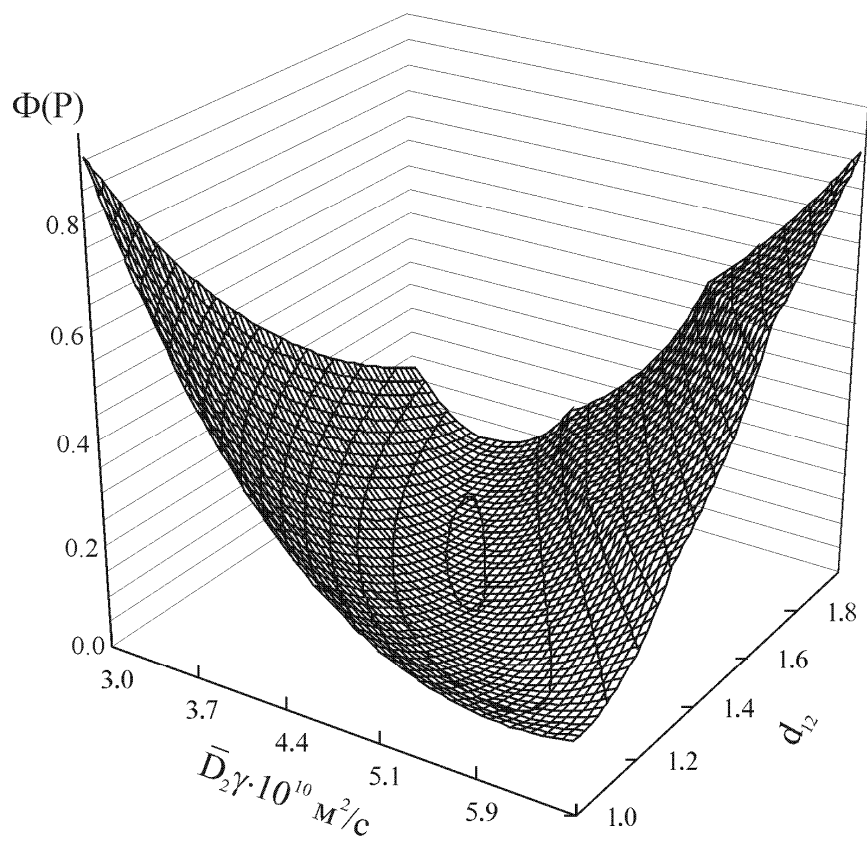
использовался метод Рунге-Кутты 4-го порядка с автоматическим выбором шага интегрирования по заданной абсолютной погрешности вычислений ( $\omega=10^{-4}$ ).

Алгоритм обеспечивал быстрый спуск в пространстве параметров до локального минимума целевой функции  $\Phi(P)$ . Была разработана процедура поиска глобального минимума. Некоторый найденный вектор параметров исследовался в его окрестности для определения возможности дальнейшего спуска и градиентный спуск. Если дальнейший спуск не давал новых результатов, считалось, что достигнут глобальный минимум (рис. 3.8). Процесс завершался.

Сходимость алгоритма устанавливалась путем повторного случайного наброса из заданного параллелепипеда с равномерным законом распределения по всем измерениям.

### **3.2.2. Сопоставление теории и эксперимента по кинетике редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды [396, 397]**

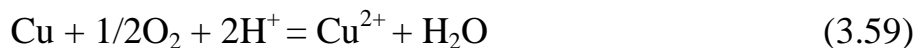
Проверка соответствия предложенной математической модели макрокинетики редокс-сорбции и эксперимента проводилась на системе медь-ионообменный наноккомпозит – водный раствор молекулярного кислорода. Наноккомпозит марки ЭИ-21-75 (электроноионообменник) изготовлен на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 в форме сферических зерен. Исследовалась скорость сорбции кислорода и окисления частиц меди в наноккомпозите газометрическим и микроскопическим методами в статических условиях (раздел 2.5.1). Наноккомпозит ЭИ-21-75 представляет собой высокочемкий по меди материал, для которого характерно образование оксидов меди в виде отдельных слоев продуктов. Мерой скорости редокс-сорбции служили степень поглощения кислорода (окисления меди)  $\alpha$ , найденная газометрически, и значения безразмерных координат  $\xi_1$  (CuO/Cu<sub>2</sub>O) и  $\xi_2$  (Cu<sub>2</sub>O/CuO), определяемые микроскопически (рис. 2.3) соответственно для реакций



**Рис. 3.8.** Положение глобального минимума функции  $\Phi(P)$  для медьсодержащего нанокompозита ЭИ-21-75 в  $\text{H}^+$ -форме.



В начальный период сорбционного процесса есть еще реакция ионизации меди до ионных продуктов – последовательно до ионов меди (I) и ионов меди (II)



Реакция (3.59) характерна для ЭИ в исходной водородной форме. Но для высокеемкого по меди она не вносит существенного вклада в общую скорость, так как емкость по металлу значительно превышает емкость по противоионам водорода (табл. 3.1). Вклад реакции (3.59) в общую скорость процесса учитывается в степени полноты редокс-сорбции  $\alpha$  и положении пространственных координат  $\xi_1(\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O})$  и  $\xi_2(\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO})$ .

**Таблица 3.1.**

Степень редокс-сорбции  $\alpha$  и границы реакционных фронтов  $\xi_1(\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O})$  и  $\xi_2(\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO})$  при поглощении молекулярного кислорода из воды медьсодержащим наноккомпозитом ЭИ-21-75 в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ - формах:  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.8$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $\text{H}^+$ -форма;  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $\text{Na}^+$ -форма;  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_o = 100\%$   $\text{O}_2$  в газовой фазе,  $c_o = 3.26 \cdot 10^{-3}$  мэкв/л в воде,  $u = 7.7$  с<sup>-1</sup>. Статический метод [403, 404].

Ионная форма	$\text{H}^+$			$\text{Na}^+$		
	$\alpha$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\alpha$	$\xi_1$	$\xi_2$
Т, ч						
0.25	0.034	-	-	0.015	-	-
0.50	0.063	-	-	0.045	-	-
0.75	0.097	-	-	0.065	-	-
1.00	0.116	-	-	0.085	-	-
1.50	0.148	-	-	0.110	-	-
2.00	0.183	-	-	0.125	-	-
2.50	0.206	-	-	0.145	-	-
3.00	0.229	-	-	0.160	-	-
3.50	0.251	-	-	0.175	-	-
4.00	0.268	-	-	0.185	-	-
4.50	0.289	-	-	0.200	-	-

Продолжение таблицы 3.1.

5.00	0.309	0.810	0.931	0.227	0.825	0.985
5.50	0.322	-	-	0.225	-	-
6.00	0.331	-	-	0.245	-	-
6.50	0.354	-	-	-	-	-
7.00	0.360	-	-	-	-	-
7.50	0.384	-	-	-	-	-
8.00	0.386	-	-	-	-	-
8.50	0.415	-	-	-	-	-
9.00	0.413	-	-	-	-	-
10.00	0.442	0.658	0.895	0.318	0.774	0.96
15.00	0.526	0.560	0.880	0.362	-	-
20.00	0.604	0.445	0.866	0.481	0.577	0.911
25.00	0.682	0.252	0.869	-	-	-
30.00	0.737	0.031	0.858	0.574	0.465	0.857
40.00	0.811	-	0.830	0.623	0.282	0.852
50.00	0.808	-	0.817	0.658	0.135	0.843
60.00	0.795	-	0.813	0.701	0.081	0.835
70.00	0.864	-	-	0.725	-	0.803

С использованием данных табл. 3.1 решена обратная кинетическая задача (3.51). Получены комплексы кинетических констант, алгоритм нахождения которых дан в Приложении 1. Согласно выполненной процедуре оптимизации найден глобальный минимум суммы квадратов отклонений. Ему соответствуют числовые значения комплексов кинетических констант  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{22}$  и  $D_2\gamma$ , а также рассчитанные по ним другие кинетические параметры процесса в статических условиях (табл. 3.2).

Поскольку число определяемых в одном эксперименте кинетических параметров велико, то параметр  $Bi$ , зависящий от гидродинамических условий эксперимента, ориентировочно был определен независимым путем. Например, при обработке кинетических кривых для ЭИ-21-75 ( $H^+$ -форма) в координатах уравнения смешанной диффузии рассчитанное значение  $Bi$  составило 33 [125].

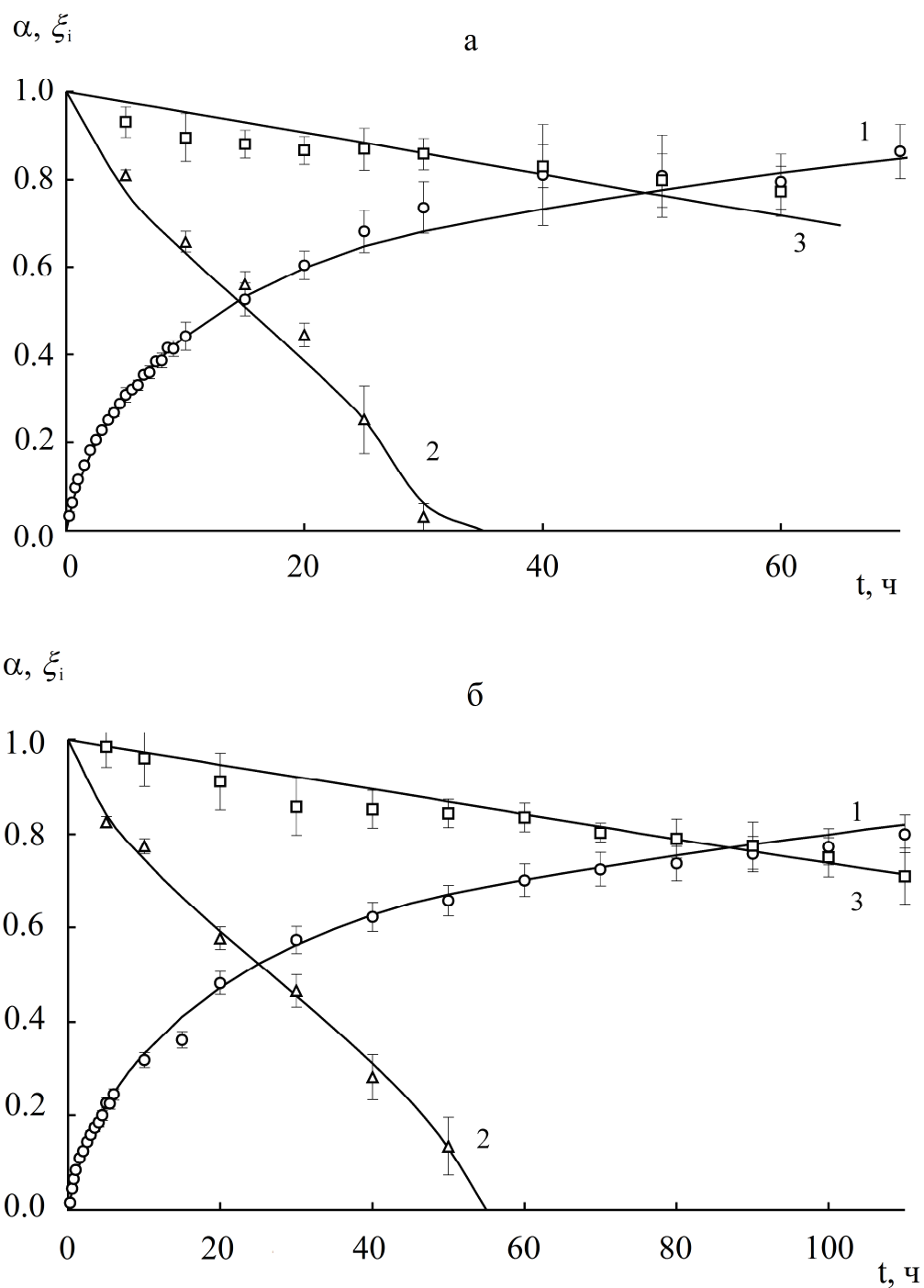
**Таблица 3.2.**

Комплексы кинетических констант редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды наноккомпозитом ЭИ-21-75 в  $H^+$ - и  $Na^+$ - формах:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.8$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $H^+$ -форма;  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup>  $Na^+$ -форма;  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_o = 100\%$   $O_2$  в газовой фазе,  $c_o = 3.26 \cdot 10^{-3}$  мэкв/л в воде,  $u = 7.7$  с<sup>-1</sup>. Статический метод.

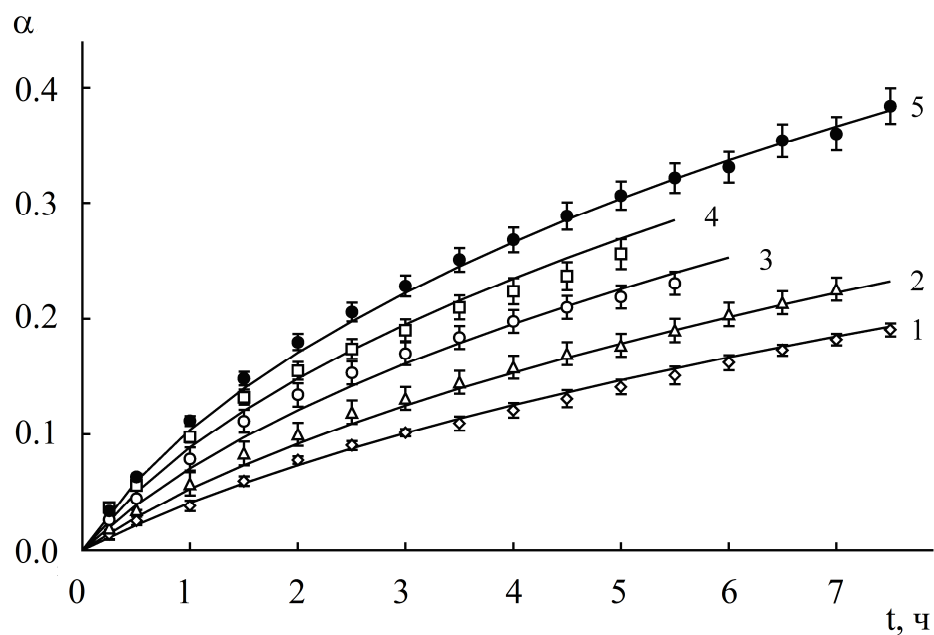
Ионная форма	$D_1\gamma \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$D_2\gamma \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_{22}$	$D_1/D_2$	$k_1/k_2$	$Bi$	$\delta' \cdot 10^5$ , м
$H^+$	5.51	4.02	0.027	1.287	0.937	1.37	47.7	33	6.0
$Na^+$	3.44	3.41	0.073	1.422	1.411	1.06	19.5	47	5.0

Теоретически рассчитанные кривые  $\alpha(t)$  и  $\xi_i(t)$ , полученные численным интегрированием системы (3.51) с найденными кинетическими параметрами, приведены на рис. 3.9. Очевидно удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных данных. Причем, это согласие имеет место для широкого интервала концентрации окислителя в растворе, о чем свидетельствует рис. 3.10. Корреляция теоретически рассчитанных и экспериментальных результатов говорит об адекватности предложенной математической модели реальному процессу редокс-сорбции с высокой степенью соответствия.

Найденные кинетические комплексы в наибольшей степени отвечают физическому процессу. Во-первых, они свидетельствуют о преимущественном контроле скорости процесса внутренними стадиями; диффузионный критерий Био равен 30-50. Во-вторых, константы скоростей последовательных стадий реакций образования оксидов меди (I) и (II) значительно различаются, что соответствует представлениям о высокой скорости окисления металлов в сравнении с замедленным окислением промежуточных продуктов. Согласно данным табл. 3.2 скорость реакции на границе  $Cu/Cu_2O$  выше, чем на границе  $Cu_2O/CuO$ . Полупроводник  $Cu_2O$  обладает значительной шириной запрещенной зоны [405] и, скорее всего, по этой причине окисляется медленнее дисперсного металла. Различия в



**Рис. 3.9.** Кинетические кривые для степени редокс-сорбции кислорода  $\alpha$  (1) и пространственных координат реакций  $\xi_1$  (2) и  $\xi_2$  (3) медьсодержащим нанокомпозитом ЭИ-21-75 в  $\text{H}^+$ - (а) и  $\text{Na}^+$ - (б) формах. Точки – экспериментальные данные [33]; сплошные кривые – рассчитанные по системе уравнений (3.51). Условия эксперимента:  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.8 \text{ мэкв/см}^3$  для  $\text{H}^+$ -формы,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3 \text{ мэкв/см}^3$  для  $\text{Na}^+$ -формы,  $R_o = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ,  $c_o = 100\% \text{ O}_2$  в газовой фазе,  $c_o = 3.26 \cdot 10^{-3} \text{ мэкв/л O}_2$  в воде,  $u = 7.7 \text{ с}^{-1}$ . Статический метод.



**Рис. 3.10.** Кинетические кривые для степени редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды  $\alpha$  медьсодержащим наноккомпозитом ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме при различном содержании кислорода в газовой фазе  $c_0$ , %: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 75, 5 – 100. Точки – экспериментальные данные [33]; сплошные кривые – рассчитанные по системе уравнений (3.51). Условия эксперимента:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.8$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.7 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_0 = 100\%$   $O_2$  в газовой фазе,  $c_o = 3.26 \cdot 10^{-3}$  мэкв/л  $O_2$  в воде,  $u = 7.7$  с<sup>-1</sup>. Статический метод.

константах скорости свидетельствуют о наиболее быстром образовании и, следовательно, распространении промежуточного продукта по зерну. В-третьих, различие же в коэффициентах внутренней диффузии кислорода через зоны с разными продуктами окисления меди (I) и (II) невелико по причине макропористой структуры полимерной матрицы.

Судя по характеру распределения продуктов окисления металла в зерне металл-ионообменного нанокompозита, можно заключить, что четко выраженные границы отдельных стадий редокс-реакции подтверждают высказанное ранее [127] предположение о лимитирующем процесс внутридиффузионном переносе молекулярного кислорода по макропорам матрицы.

### 3.3. Критерий Био и механизм редокс-сорбции кислорода [33, 396, 397]

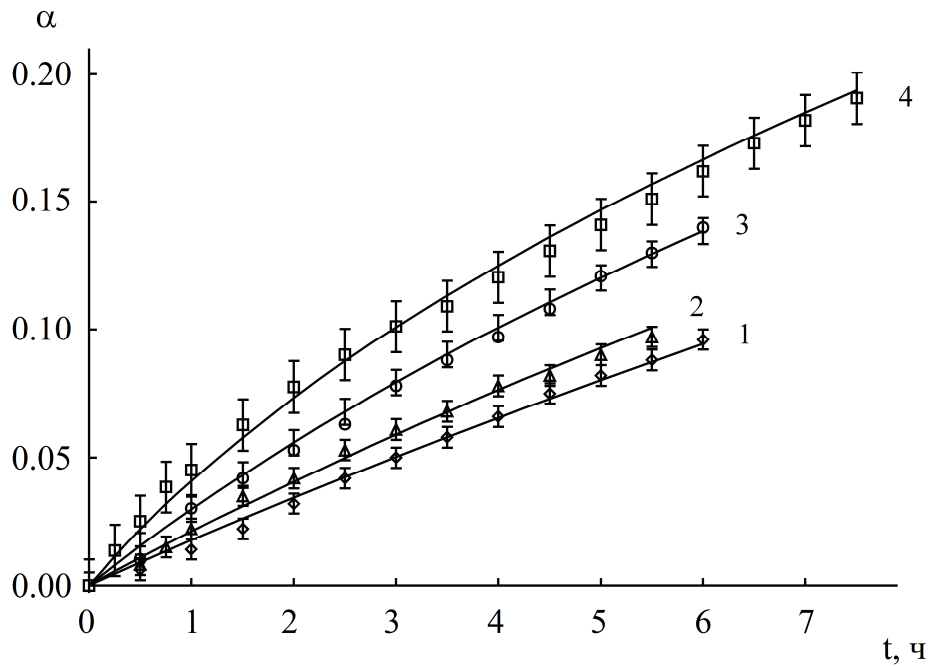
Снижение интенсивности гидродинамического режима увеличивает вклад внешнедиффузионного торможения, что в рамках предлагаемой модели отражается на снижении  $Bi$  при постоянстве остальных кинетических параметров табл. 3.2 и согласуется с экспериментальными зависимостями  $\alpha - t$ , которые вместе с рассчитанными для них теоретическими кривыми представлены на рис. 3.11.

Важно отметить изменение вклада внешней диффузии во времени. Необходимым в таком случае становится анализ зависимости  $c_s(t)/c_0$  согласно уравнению (3.54). Расчет выполнен с использованием кинетических параметров табл. 3.2 и значения коэффициента диффузии кислорода в воде  $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [406]. При выбранных условиях вклад внешней диффузии максимален в начале процесса и уменьшается с течением времени (рис. 3.12), что согласуется с данными на низкочастотных по металлу композитах [407].

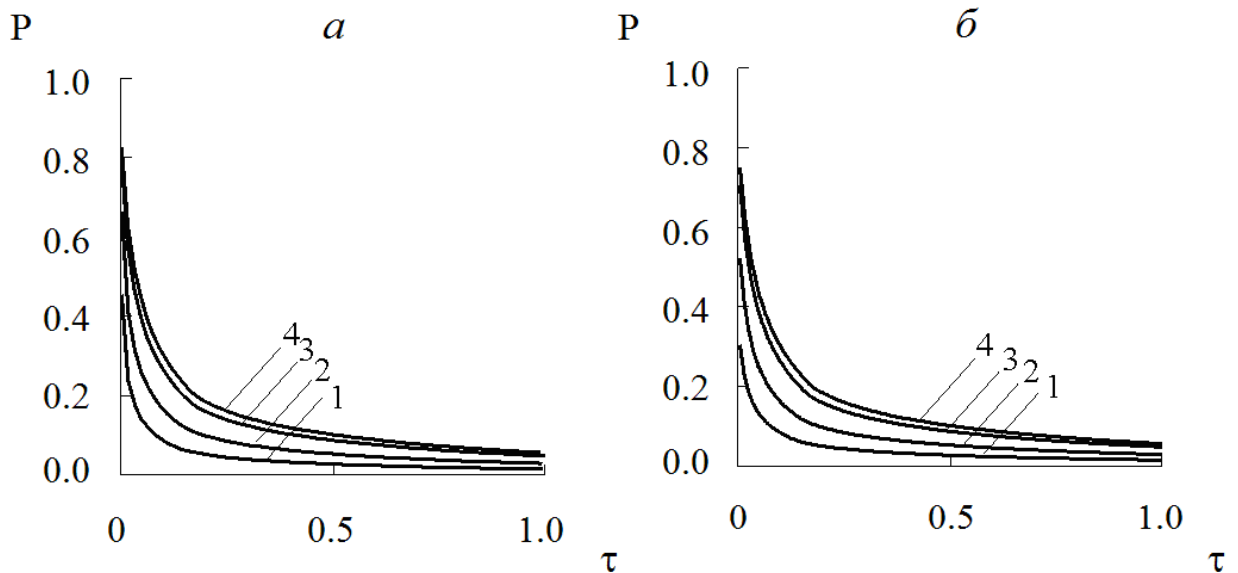
Для оценки вкладов диффузионных сопротивлений введем величину

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \frac{c_s(t)}{c_0} dt, \quad (3.60)$$





**Рис. 3.11.** Кинетические кривые для степени сорбции кислорода  $\alpha$  медьсодержащим ЭИ-21 в  $H^+$ -форме при различных скоростях перемешивания  $u$ ,  $s^{-1}$ : 1 – 2.0; 2 – 3.3; 3 – 5.8; 4 – 7.7. Точки – экспериментальные данные [33]; сплошные кривые – рассчитанные по системе уравнений (3.51). Условия эксперимента:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.8$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_o = 20\%$   $O_2$  в газовой фазе,  $c_o = 1.04 \cdot 10^{-3}$  мэкв/л  $O_2$  в воде,  $u = 7.7$   $s^{-1}$ . Статический метод.



**Рис. 3.12.** Зависимость от безразмерного времени вклада внешнедиффузионного торможения  $P$  в скорость поглощения кислорода на ЭИ-21-75( $H^+$ ) из воды, насыщенной при 20% (а) и 100% (б)  $O_2$  в газовой фазе, при различных скоростях перемешивания  $u$ ,  $s^{-1}$ : 1 - 7.7, 2 – 5.8, 3 – 3.3, 4 – 2.0.

Величина  $P$  меняется в пределах от 0 при внутридиффузионном контроле до 1 при внешнедиффузионном контроле. При полном времени процесса рассчитанные значения приведены на рис. 3.12, при времени эксперимента 7 ч - в табл. 3.3.

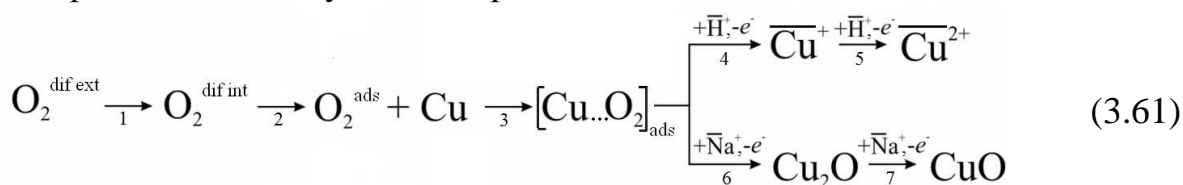
**Таблица 3.3.**

Значения  $P$  и  $Bi$  для различной скорости перемешивания в процессе редокс-сорбции кислорода наноккомпозитом ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме:  $c_o=2.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л (20% в газовой фазе) и  $8.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (100% в газовой фазе),  $R_o=4 \cdot 10^{-4}$  м,  $\epsilon_{Cu^0}=10.8$  мэкв/см<sup>3</sup>. Время 7 ч.

Скорость перемешивания $u, c^{-1}$		7.7	5.8	3.3	2.0
$Bi$		33.4	17.0	10.0	8.5
$P$	100% $O_2$	0.16	0.30	0.46	0.51
	20% $O_2$	0.28	0.48	0.64	0.70

Виден существенный вклад внешнедиффузионного торможения в общую скорость процесса не только в области низкой интенсивности перемешивания раствора, но и при весьма высокой, когда, казалось бы, по интегральным кинетическим кривым для степени сорбции он пренебрежим.

На базе полученных кинетических зависимостей основные стадии процесса поглощения кислорода медьсодержащими НК в  $H^+$  и  $Na^+$  -формах можно представить следующим образом



Черта над символом обозначает противоион ионообменной матрицы. Процесс включает внешнюю диффузию  $O_2$  к поверхности зерна (1), внутреннюю диффузию  $O_2$  по порам зерна (2), адсорбцию  $O_2$  на медных центрах с образованием хемосорбционных комплексов медь-кислород (3), восстановление  $O_2$  с образованием и локализацией растворимых продуктов  $Cu^+$  и  $Cu^{2+}$  в качестве противоионов возле ионогенных центров матрицы в исходной  $H^+$ -форме (4 и 5) или труднорастворимых продуктов  $Cu_2O$  и  $CuO$  в

порах матрицы в исходной  $\text{Na}^+$ -форме (6 и 7). В исследуемой системе лимитирующими являются стадии внутренней и внешней на начальном этапе диффузии кислорода, а редокс-реакция определяет природу продуктов в порах, по которым диффундирует кислород. Химические стадии в основном определяют природу продуктов в порах, по которым диффундирует кислород, таким способом формируя неоднородную пространственно-временную структуру эволюционирующего под действием кислорода нанокompозита. В целом зависимость скорости редокс-сорбции от природы и стадийности окисления металлического компонента (раздел 2.5) свидетельствует о значимости вклада не только диффузионных стадий, но и кинетических.

### 3.4. Выводы

1. Поставлена и решена математическая задача макрокинетики редокс-сорбции металл-ионообменных нанокompозитах. Отличительным признаком от известных ранее является включение в нее основных стадий процесса. Учен вклад внешнедиффузионного переноса молекулярного кислорода через раствор и внутридиффузионного переноса через двухслойную систему продуктов и собственно последовательной реакции окисления металла в порах сорбента (мембрана, волокно, зерно) в общую скорость процесса. Получены аналитическое решение при малом времени сорбции. Показана важная роль внешнедиффузионных ограничений и их изменения в ходе процесса. Найдены гидродинамические условия выхода процесса на режим, не зависящий от внешнедиффузионных факторов.

2. Теоретически рассчитанные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными измерениями скорости поглощения молекулярного кислорода, растворенного в воде, медьсодержащим нанокompозитом. Дано решение обратной кинетической задачи. Методом градиентного спуска найдены кинетические параметры процесса. Параметры внутренних стадий

использованы для описания макрокинетики редокс-сорбции кислорода металлсодержащими нанокompозитами.

3. Показано, что в общую скорость редокс-сорбции вносят вклад все стадии – внешняя диффузия, внутренняя диффузия и химическая реакция. Соотношение вкладов меняется в зависимости от внутренних (природа и содержание металлического компонента, ионная форма матрицы) и внешних (концентрация кислорода, скорость перемешивания раствора) факторов.

## ГЛАВА 4

### ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК

В главе даны теоретическое описание динамики редокс-сорбции, сопоставление теории и эксперимента, анализ теоретической модели.

#### 4.1. Теоретическое описание динамики редокс-сорбции [408]

Комплексы кинетических параметров  $d_{ij}$  и  $D_i\gamma$ , приведенные в главе 3, положены в основу расчета динамики редокс-сорбции. Расчет осуществлялся численным решением уравнения материального баланса кислорода по высоте зернистого слоя в аппарате колоночного типа. Как и в [72], математически задача построена на уравнении материального баланса

$$-u \frac{\partial c}{\partial y} = (1-\chi) \frac{\partial c}{\partial t} + \chi J_{vol}, \quad (4.1)$$

$$J_{vol} = \frac{3j(t,y)}{R_o}. \quad (4.2)$$

Здесь  $y$  – координата вдоль зернистого слоя по направлению потока,  $y \in [0, \ell]$ ,  $\chi$  - доля нанокompозита в его объеме,  $u$  - линейная скорость потока раствора,  $\ell$  – высота зернистого слоя,  $J_{vol}(t,y)$  - объемный поток кислорода из раствора в НК.

Считаем зернистый слой квазигомогенным, так как размер зерен значительно меньше параметров зернистого слоя. Вклад продольной диффузии в общую скорость переноса вещества принимаем несущественным. Плотность потока  $j(t,y)$  рассчитываем с использованием полученных в главе 3 кинетических зависимостей (3.51)

$$j(t,y) = \begin{cases} -D_2\chi R_o^{-1} \frac{\xi_2 [\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2]}{Z_c}, & \xi_1 > 0, \xi_2 > 0 \\ -D_2\chi R_o^{-1} \frac{\xi_2^2}{\left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \xi_2 + d_{22}}, & \xi_1 = 0, \xi_2 > 0 \\ 0, & \xi_1 = \xi_2 = 0 \end{cases}. \quad (4.3)$$

Здесь  $Z_c = \left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2) - d_{22} (\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2)$ ,  $D_2 \gamma$  и  $d_{ij}$  – кинетические параметры,  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – безразмерные пространственные координаты отдельных стадий химической реакции.

Начальное и граничные условия уравнения (4.1)

$$c(0, y) = 0, \quad c(t, 0) = c_0, \quad c(t, \infty) = 0. \quad (4.4)$$

При переходе к безразмерным переменным  $Y = y/\ell$ ,  $C = c/c_0$ ,  $T = u \cdot t/\ell$  задача преобразуется к виду

$$(1 - \chi) \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial Y} = -3 \chi RCf(\xi_1, \xi_2), \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial T} = -\frac{2c_0}{\varepsilon} RC \varphi_i(\xi_1, \xi_2), \quad (i = 1, 2), \quad (4.6)$$

где

$$R = \bar{D}_2 \gamma \ell / u R_0^2, \quad (4.7)$$

$$f(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \frac{\xi_2 [\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2]}{Z_c}, & \xi_1 > 0, \xi_2 > 0, \\ \frac{\xi_2^2}{\left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \xi_2 + d_{22}}, & \xi_1 = 0, \xi_2 > 0, \\ 0, & \xi_1 = 0, \xi_2 = 0; \end{cases} \quad (4.8)$$

$$\varphi_1(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \frac{d_{12} \xi_1}{Z_c}, & \xi_1 > 0 \\ 0, & \xi_2 = 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

$$\varphi_2(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \frac{\xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2}{Z_c}, & \xi_1 > 0, \xi_2 > 0, \\ [\xi_2 (1 - \xi_2) + d_{22}]^{-1}, & \xi_1 = 0, \xi_2 > 0, \\ 0, & \xi_1 = \xi_2 = 0. \end{cases} \quad (4.10)$$

Начальные и граничные условия в безразмерных переменных представлены следующим образом

$$\begin{aligned}
T = 0: \xi_1 = \xi_2 = 1, \quad C = 0 \\
T > 0, Y = 0: \quad C = 1 \\
Y \rightarrow \infty \quad C = 0
\end{aligned}
\tag{4.11}$$

Система уравнений (4.5) – (4.6) была проинтегрирована численно, для чего использовалась разностная аппроксимация

$$\frac{1-\alpha}{\tau} (C_n^{m+1} - C_n^m) + \frac{1}{h} (C_{n+1}^m - C_n^m) = -3\alpha R \frac{C_n^m + C_n^{m+1}}{2} f_n^{m+1}, \tag{4.12}$$

$$\frac{\xi_{i,n}^{m+1} - \xi_{i,n}^m}{\tau} = -\frac{2c_0}{\varepsilon} R C_n^m \phi_{i,n}^m, \quad \xi_{i,n}^1 = 0, \quad (i = 1, 2), \tag{4.13}$$

где  $\tau$  и  $h$  - шаги интегрирования по времени и высоте колонны соответственно.

Алгоритм решения задачи динамики редокс-сорбции приведен в Приложении 2.

## 4.2. Сопоставление теории и эксперимента по динамике редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды наноккомпозитом [397, 408]

### 4.2.1. Методика эксперимента [397]

Исследование кинетики и динамики сорбции кислорода проводили на тонком зернистом слое ( $\ell = 1.5 \cdot 10^{-2}$  м) и зернистом слое ( $\ell = 30 \cdot 10^{-2}$  м). Метод основан на поглощении кислорода слоем зерен в протоке воды (раздел 2.4). В колонку диаметром  $1.2 \cdot 10^{-2}$  м загружали НК и пропускали воду с заданной скоростью при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Проводили измерения концентрации растворенного в воде кислорода на входе и выходе из слоя через каждые 2.5 ч. Через каждые 5 ч отбирали пробу НК на микроскопический анализ. Под микроскопом наблюдали картину расположения фронтов окислительно-восстановительной реакции.

#### 4.2.2. Кинетика редокс-сорбции в тонком зернистом слое [397, 408]

Для характеристики динамики редокс-сорбции важно первоначально оценить кинетику процесса в тонком зернистом слое НК. Ранее процесс сорбции растворенного в воде кислорода в тонком зернистом слое медьсодержащего электроноинообменника ЭИ-21-75 целиком относили за счет внутренних стадий [129]. Найденные при этом кинетические параметры существенно отличались от их значений в статическом эксперименте. Хотя очевидно, что кинетические параметры внутренних стадий не могут зависеть от экспериментальных методов оценки скорости процесса, если эти методы корректны. Вероятно допустить, как и в статических условиях, внешнедиффузионные ограничения могут сыграть определенную роль.

Был выбран следующий подход. Экспериментально получали кинетическую кривую сорбции кислорода на тонком слое медьсодержащего электроноинообменника ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме, для чего использовали методику, изложенную в п. 2.5. Средние значения  $\xi_1$  и  $\xi_2$  по данным статистической обработки результатов измерений серий из 20 срезов для трех дублирующих экспериментов приведены в табл. 4.1 и на рис. 4.1.

**Таблица 4.1.**

Безразмерные координаты стадий химических реакций  $\xi_1$  и  $\xi_2$  в процессе сорбции кислорода из воды медьсодержащим ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме для  $\varepsilon_{Cu^0}=10.4$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_o=3.5 \cdot 10^{-4}$  м,  $T=293$  К,  $c_o=2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $O_2$  в воде,  $u=5 \cdot 10^{-3}$  м/с (18 м/ч). Метод тонкого слоя,  $\ell=1.5 \cdot 10^{-2}$  м.

$t, \text{ч}$	$\xi_1$	$\xi_2$
5	$0.91 \pm 0.04$	$0.96 \pm 0.03$
10	$0.84 \pm 0.03$	$0.96 \pm 0.02$
15	$0.74 \pm 0.02$	$0.96 \pm 0.03$
20	$0.68 \pm 0.04$	$0.92 \pm 0.02$
25	$0.61 \pm 0.04$	$0.91 \pm 0.03$
30	$0.61 \pm 0.03$	$0.92 \pm 0.03$
35	$0.49 \pm 0.04$	$0.91 \pm 0.05$

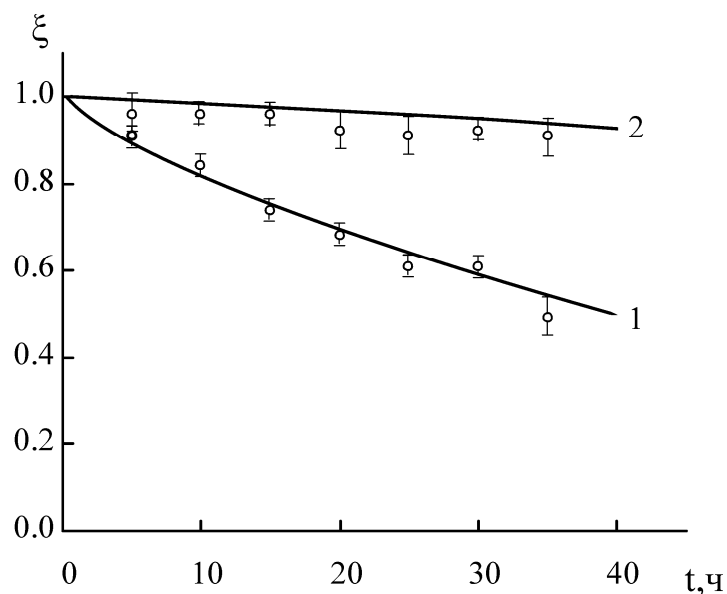


По кинетическим параметрам внутренних стадий, найденным в статическом эксперименте, и предварительно найденному критерию Био теоретически рассчитывали кинетические кривые. Для отыскания критерия Био независимым методом можно воспользоваться теорией подобия [409]. Но в тонком слое затруднительны оценки коэффициента заполнения колонки зернами. Необходимо учитывать повышенное число контактов зерен друг с другом, что сказывается на параметрах внешнедиффузионного массопереноса и в первую очередь на эффективной толщине диффузионного слоя.

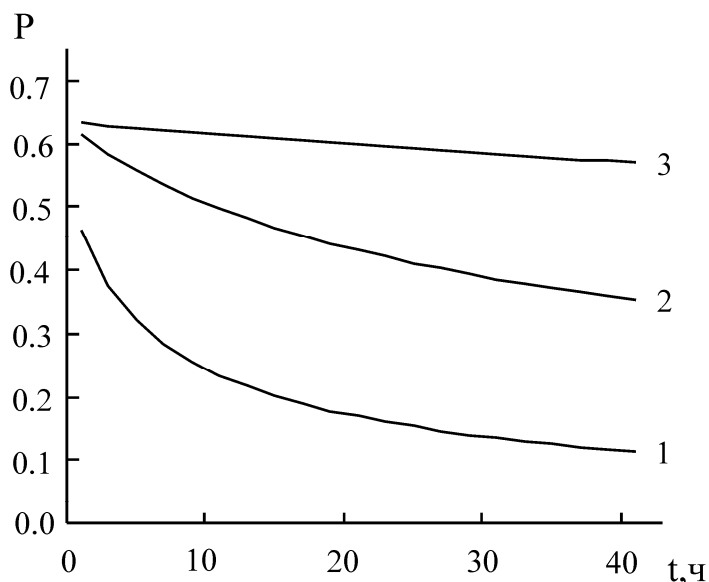
В таком случае можно воспользоваться известными экспериментальными данными по толщине диффузионного слоя [387]. Для заданного гидродинамического режима толщина слоя  $\delta$  имеет значение порядка  $7 \cdot 10^{-5}$  м. Кинетические зависимости безразмерных координат реакции  $\xi_1$  и  $\xi_2$  и степени окисления  $\alpha$ , рассчитанные по найденным из статического эксперимента кинетическим параметрам (табл. 4.2), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, представленными на рис. 4.1. Сплошные кривые на этом рисунке вычислены по уравнениям (3.51), точки соответствуют экспериментальным результатам. Расчетные и экспериментальные данные находятся в пределах допустимых погрешностей, имеющиеся расхождения обусловлены неточностью определения координаты  $\xi_1$  вследствие размытости фронта.

Уточненный критерий Био, найденный из решения обратной кинетической задачи, составляет 30, а рассчитанная из него эффективная толщина слоя  $\delta$  составляет  $5.8 \cdot 10^{-5}$  м, т.е. имеет тот же порядок, что и в [387]. Из рис. 4.2 видно, что даже при таком высоком значении критерия Био в начальной стадии процесса вклад внешней диффузии достигает 40-60%. Вклад внешней диффузии существенно зависит от концентрации окислителя, что представляет особую важность для процесса сорбции в динамических условиях.

В целом предпринятый в работе подход, согласно которому совокупно



**Рис. 4.1.** Кинетические кривые для пространственных координат стадий химической реакции растворенного в воде кислорода с наноккомпозитом ЭИ-21-75 в  $H^+$ -форме. Точки – экспериментальные данные; сплошные кривые – рассчитанные данные по системе уравнений (3.51). Кривые: 1 –  $\xi_1$ , 2 –  $\xi_2$ . Условия эксперимента:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_o = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_o = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $O_2$  в воде,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с (18 м/ч). Метод тонкого слоя,  $\ell = 1.5 \cdot 10^{-2}$  м.



**Рис. 4.2.** Вклад внешней диффузии  $P$  в скорость сорбции кислорода из воды тонким слоем ЭИ-21-75( $H^+$ ) при содержании кислорода  $c_o \cdot 10^4$ , моль/л: 1 – 2.4, 2 – 0.24, 3 – 0.024;  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

с внутренними стадиями учтена и внешнедиффузионная стадия, оказался наиболее продуктивным. В результате учета внешнедиффузионной стадии впервые с использованием не различных, как ранее, а одних и тех же значений кинетических параметров внутренних стадий с достаточной степенью точности описана кинетика редокс-сорбции кислорода при различных переменных факторах (концентрация кислорода, скорость перемешивания) и различных условиях эксперимента (статика, тонкий слой). Четко показано, что внешняя диффузия должна быть принята во внимание. Это согласуется с данными лазерно-интерферометрических измерений [410].

#### 4.2.3. Динамика редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды на зернистом слое [397, 408]

При той же скорости протока воды, что и для тонкого зернистого слоя, получены зависимости относительной концентрации кислорода в воде на выходе из фильтра  $c(t)/c_0$  от высоты зернистого слоя и времени протока воды (табл. 4.2).

В случае зернистого слоя конечной высоты для оценки толщины внешнедиффузионного слоя, а значит и критерия Био, можно воспользоваться теорией подобия [409], согласно которой коэффициент массопереноса  $\beta$  связан с безразмерным критерием Нуссельта  $Nu$ . Для процесса диффузии он определяется как

$$Nu = \frac{\beta d}{D}, \quad (4.14)$$

где  $d$  – линейный размер,  $\beta$  - коэффициент внешнего массопереноса, равный согласно [268]

$$\beta = \frac{D}{\delta} \left( 1 + \frac{\delta}{R_0} \right). \quad (4.15)$$

Сопоставляя (4.14) и (4.15), получаем

$$\frac{\delta}{1 + \delta/R_0} = \frac{d}{Nu}. \quad (4.16)$$

Таблица 4.2.

Выходная относительная концентрация кислорода  $c/c_0$  из зернистого слоя нанокompозита ЭИ-21-75 ( $H^+$ ) различной высоты  $\ell$ . Условия эксперимента:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_0 = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м для фракции зерен с  $R_0 = (2.5-5.0) \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $O_2$  в воде,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с (18 м/ч),  $\chi = 0.6$ ,  $Bi = 80$ .

$\ell \cdot 10^2,$ м $t, \text{ч}$	5	10	15	20	25	30
0.50	0.260	0.110	0.000	0.000	0.000	0.000
3.50	0.525	0.140	0.000	0.000	0.000	0.000
5.00	0.635	0.195	0.000	0.000	0.000	0.000
6.00	0.660	0.240	0.000	0.000	0.000	0.000
8.00	0.720	0.360	0.000	0.000	0.000	0.000
10.00	0.760	0.450	0.155	0.090	0.000	0.000
15.00	0.820	0.580	0.300	0.120	0.000	0.000
20.00	0.850	0.650	0.420	0.180	0.080	0.000
24.00	0.865	0.695	0.480	0.260	0.090	0.060
30.50	0.885	0.740	0.570	0.365	0.165	0.070
35.00	0.900	0.770	0.610	0.420	0.225	0.120
40.00	0.910	0.800	0.660	0.520	0.300	0.170
45.00	0.920	0.830	0.700	0.550	0.360	-
48.50	0.930	0.840	0.730	0.580	0.410	0.220
53.00	0.930	0.845	0.745	0.620	0.450	0.270
60.00	0.940	0.880	0.780	0.670	0.540	0.360
70.00	0.945	0.890	0.870	0.735	0.640	0.475
77.00	0.955	0.900	0.840	0.770	0.670	0.530
80.00	0.955	0.913	0.850	0.780	0.685	0.565
85.00	0.960	0.910	0.860	0.800	0.700	0.610
90.00	0.960	0.920	0.870	0.815	0.740	0.650
100.00	0.960	0.930	0.875	0.840	0.780	0.685
110.00	0.970	0.935	0.900	0.855	0.823	0.739
120.00	0.970	0.945	0.915	0.870	0.840	0.775

В зернистом слое течение жидкости рассматривается как внутренняя задача, для описания которой вводятся понятия эквивалентного диаметра  $d_e$  поры, зависящего от поверхности зерен в единице объема и коэффициента  $\chi$  заполнения объема зернами [409]

$$d_e = \frac{4(1-\chi)d}{6\chi}, \quad (4.17)$$

и эквивалентной линейной скорости потока  $u_e = u/(1-\chi)$ . Они связаны с эквивалентным числом Рейнольдса, определяющим характер движения жидкости при вынужденной конвекции

$$Re_e = \frac{u_e \cdot d_e}{\nu}, \quad (4.18)$$

где  $\nu$  - кинематическая вязкость.

Экспериментально найдено [409], что в интервале значений  $Re_e = 2-30$  и  $Sc = 10^2-10^4$  критерий  $Nu$  можно описать следующей зависимостью

$$Nu_e = 1.2Re_e^{1/3} Sc^{1/3}, \quad (4.19)$$

при любой форме элементов слоя. Критерий Шмидта  $Sc$  характеризует физические свойства среды, в которой происходит передача вещества

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (4.20)$$

В наших условиях величина  $Sc$  постоянна. В этом случае уравнение (4.16) преобразуется к виду

$$\frac{\delta}{1 + \delta/R_o} = \frac{d_e}{Nu_e} \quad (4.21)$$

или

$$\delta' = \frac{\delta}{1 + \delta/R_o} = 0.83d_e Re_e^{-1/3} Sc^{-1/3}. \quad (4.22)$$

Расчет эффективной толщины внешнедиффузионного слоя выполнялся при скорости протока воды  $u = 18$  м/ч ( $5 \cdot 10^{-3}$  м/с), вязкости воды  $\nu = 0.01008$  Пу,  $R_o = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м для фракции с  $R_o = (2.5-5.0) \cdot 10^{-4}$  м, коэффициенте заполнения колонки зернами  $\chi = 0.6$ , коэффициенте диффузии растворенного в воде кислорода  $D = 2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Расчет дает  $d_e = 3.1 \cdot 10^{-4}$  м,  $u_e = 1.25 \cdot 10^{-2}$  м/с,  $Re_e = 3.88$ ,  $Sc = 504$  и  $\delta' = 2.2 \cdot 10^{-5}$  м. Для фракции с  $R_o = (2.5-5.0) \cdot 10^{-4}$  м эффективная толщина диффузионного слоя  $\delta'$  находится в пределах  $(2-3) \cdot 10^{-5}$

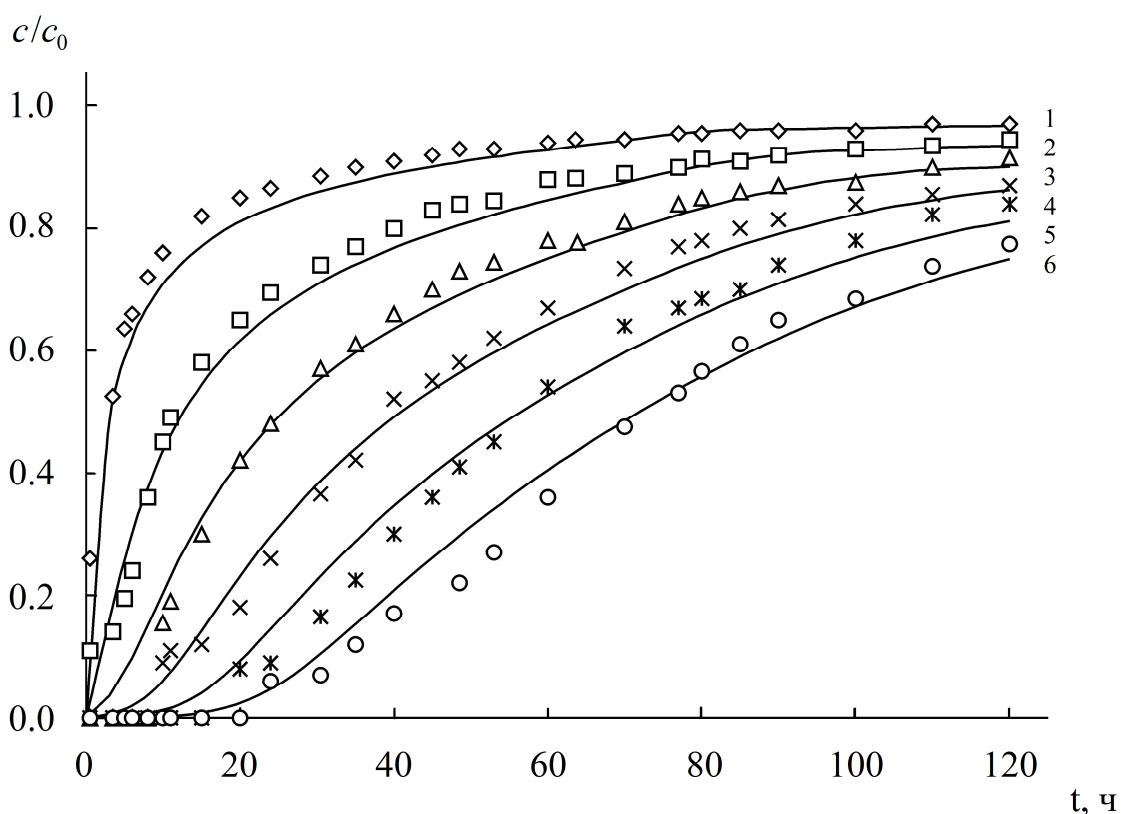
м. При этих условиях критерий Био составляет в среднем 80 (60-90 для исследуемой фракции зерен).

С использованием вычисленного значения критерия Био и полученных ранее кинетических параметров (табл. 3.2) проведен теоретический расчет динамических выходных кривых редокс-сорбции кислорода на слое высотой  $\ell$ . Расчет проведен по уравнению (4.1) с учетом (4.2) и (4.3). На рис. 4.3 приведены теоретические динамические кривые для различной высоты зернистого слоя. Видно удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных результатов.

Наблюдаемое расхождение при больших высотах слоя, наиболее вероятно, связано с длительностью эксперимента, который в лабораторных условиях проводился с периодическими остановками, что приводило к некоторому изменению градиента концентрации кислорода.

#### **4.3. Анализ динамической модели. Роль внешнедиффузионных ограничений [408]**

Проведем теоретический анализ динамики редокс-сорбции кислорода, рассчитывая динамические выходные кривые при различной высоте зернистого слоя нанокompозита и в зависимости от времени. Расчетные динамические выходные кривые приведены на рис. 4.4а. После достижения границей  $\xi_l$  центра зерна по всей высоте зернистого слоя наблюдается существенное снижение эффективности его работы. Наибольшая глубина обескислороживания достигается, если  $k_2/k_1 \ll 1$ . Что касается влияния диффузионной проницаемости слоев продуктов реакции в зерне, то оптимальное использование зернистого слоя (рис. 4.4б) возможно при соблюдении неравенства  $D_2/D_1 \ll 1$ . Если  $k_2 \ll k_1$  и  $D_2 \ll D_1$ , то процесс может протекать в стационарных условиях. Процесс ускоряется при увеличении соотношений  $k_1/k_2$  и  $D_1/D_2$  (при постоянном значении параметра  $d_{22}$ ). В предельном случае ( $k_1 = k_2$ ) процесс имеет самую низкую скорость и идет без накопления промежуточного продукта. Таким образом,



**Рис. 4.3.** Выходные кривые редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды на зернистом слое нанокompозита ЭИ-21-75 ( $H^+$ ) различной высоты  $\ell \cdot 10^2$ , м: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 30. Сплошные кривые – расчет, точки – эксперимент. Условия эксперимента:  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_o = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м для фракции зерен с  $R_o = (2.5-5.0) \cdot 10^{-4}$  м,  $T = 293$  К,  $c_o = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $O_2$  в воде,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с (18 м/ч),  $\chi = 0.6$ ,  $Bi = 80$ .

двухстадийность процесса благоприятствует сорбции кислорода. Следовательно, выбор меди в качестве стадийно окисляющегося химически активного компонента нанокompозита является оправданным и весьма удачным.

Если ход выходных кривых определяется скоростью химической реакции, протекающей двухстадийно, то в начальный период скорости реакции суммируются, а по завершении первой стадии появляется излом на выходных кривых при  $d_{22} < 0.05$  (рис. 4.4в). Количество поглощаемого кислорода определяется скоростью стадии образования конечного продукта. С ростом кинетического параметра  $d_{22}$  эффективность обескислороживания уменьшается, а отношение  $c/c_0$  становится линейной функцией времени.

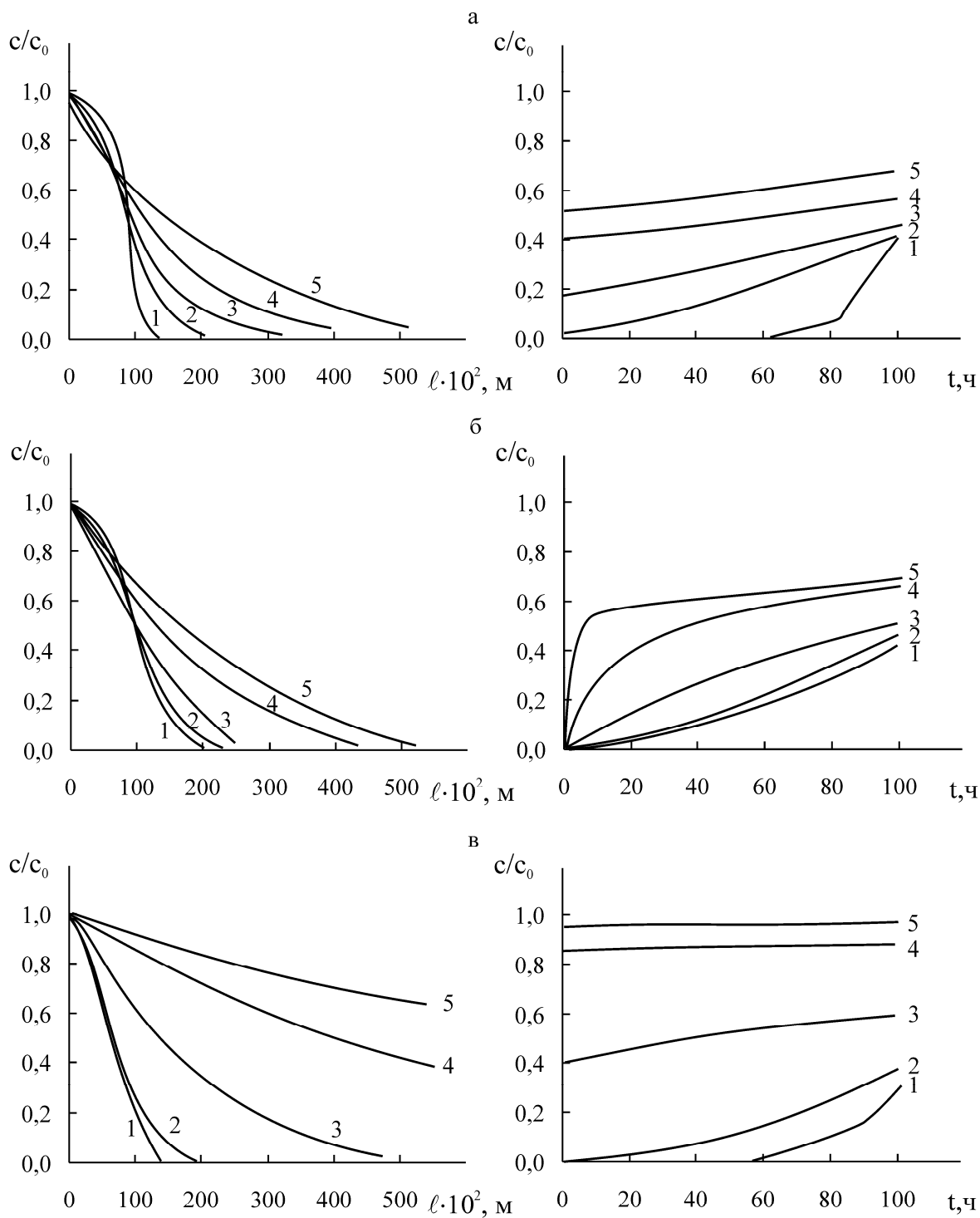
На рис 4.5 представлена зависимость выходной кривой от вклада внешней диффузии. Установлено, что вкладом внешней диффузии нельзя пренебречь даже при высоких значениях  $Bi$ , что свидетельствует о необходимости учета не только внутренних, но и внешних стадий.

Величина  $P^*$ , подобная  $P$  (3.60), при анализе вклада внешней диффузии в динамику может быть рассчитана по уравнению

$$P^* = 1 - \frac{1}{t\ell} \int_0^\ell \int_0^t \frac{c_s(y,t)}{c} dy dt. \quad (4.23)$$

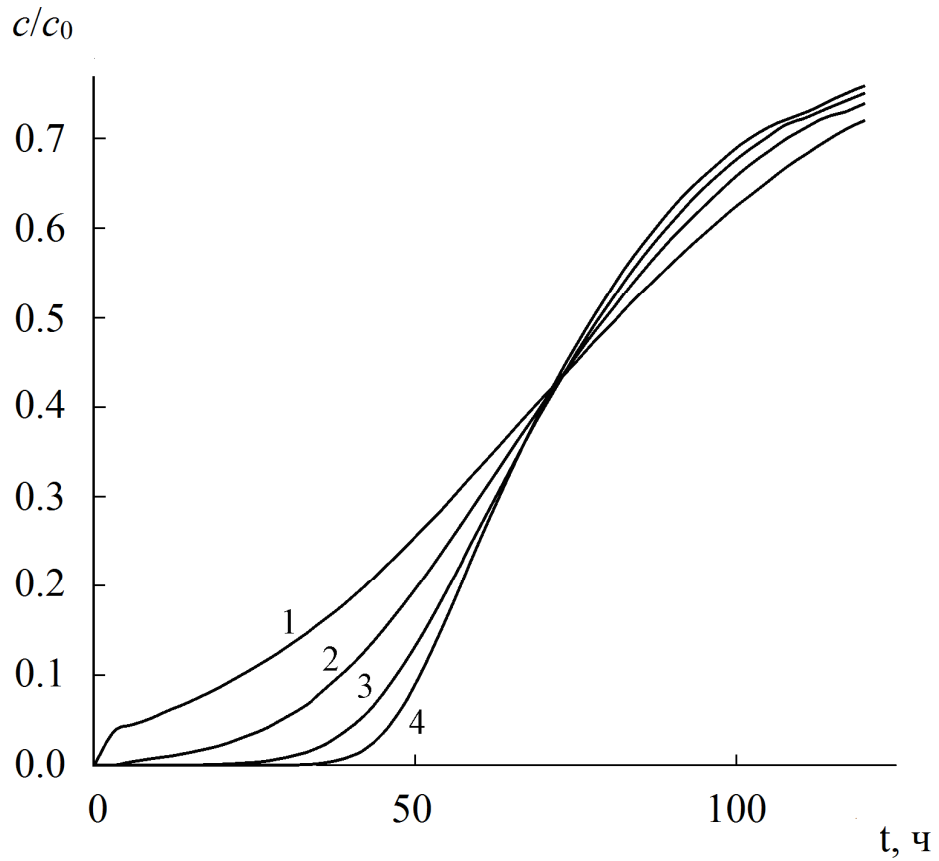
Расчет показывает, что если принять  $\ell = 30 \cdot 10^{-2}$  м и  $t = 20$  ч (время проскока), то  $P^* = 0.19$ , т.е. время проскока кислорода в фильтрат сокращается на 20%, что весьма существенно.





**Рис. 4.4.** Выходные кривые редокс-сорбции с необратимой последовательной реакцией первого порядка при различных соотношениях кинетических параметров парциальных стадий:

- а)  $k_2/k_1$ : 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.5, 5 – 1;  
 б)  $D_2/D_1$ : 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 1, 4 – 10, 5 – 100;  
 в)  $d_{22}$ : 1 – 0.005, 2 – 0.1, 3 – 1, 4 – 5, 5 – 10.



**Рис. 4.5.** Относительная концентрация кислорода на выходе из слоя нанокompозита ЭИ-21-75 ( $H^+$ ) высотой  $\ell = 30 \cdot 10^{-2}$  м в зависимости от времени при скорости протока  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с, концентрации кислорода на входе  $c_o = 2.4 \cdot 10^{-4}$  М для следующих  $Bi$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 100.

#### 4.4. Выводы

1. На основе макрокинетической модели решена задача динамики редокс-сорбции. Проведен расчет динамических характеристик редокс-фильтров колоночного типа. Расчет выполнен с использованием кинетических параметров, найденных независимо от динамических экспериментов способом. Установлено, что динамика процесса поглощения кислорода, растворенного в воде, металл-ионообменными нанокompозитами может быть теоретически достаточно полно охарактеризована в силу удовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных данных.

2. Соотношение кинетических параметров диффузионных и химических стадий определяет вид и форму выходных кривых. Установлено, что вкладом внешней диффузии нельзя пренебречь даже при высоких значениях  $Bi$ , что свидетельствует о необходимости учета не только внутренних, но и внешних стадий.

## ГЛАВА 5

### МАКРОКИНЕТИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Настоящая глава работы посвящена постановке и численному решению многоточечной краевой задачи для концентрационного фронта кислорода и двух движущихся фронтов окисления частиц металла в условиях электрохимической поляризации металл-ионообменных наноконкомпозитов, анализе влияния плотности поляризующего тока на концентрацию активного вещества, скорость продвижения реакционных фронтов, степень редокс-сорбции и вклада электрохимической и химической компонент процесса. Объектом экспериментального исследования явился процесс поглощения растворенного в воде кислорода на металл-ионообменных композитах ( $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$  и  $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ ). Проведено сопоставление теории и эксперимента. Установлена роль основных стадий: внешней, внутренней диффузии и химической реакции. Выявлен механизм процесса.

#### 5.1. Теоретическое описание макрокинетики редокс-сорбции при электрохимической поляризации наноконкомпозитов [411, 412]

##### 5.1.1. Физико-химическая модель процесса [411, 412]

Функционирование редокс- и ионообменных систем в условиях действия наложенного внешнего электрического поля имеет ряд особенностей и преимуществ. В частности, разработана модель массопереноса с учетом электрохимических реакций на ионообменной мембране, покрытой слоем металлического катализатора [413]. Исследован [269] процесс сорбции молекулярного кислорода на катодно поляризуемом зернистом слое наноконкомпозита в рамках внешнедиффузионного переноса. Для описания процесса, протекающего одновременно по

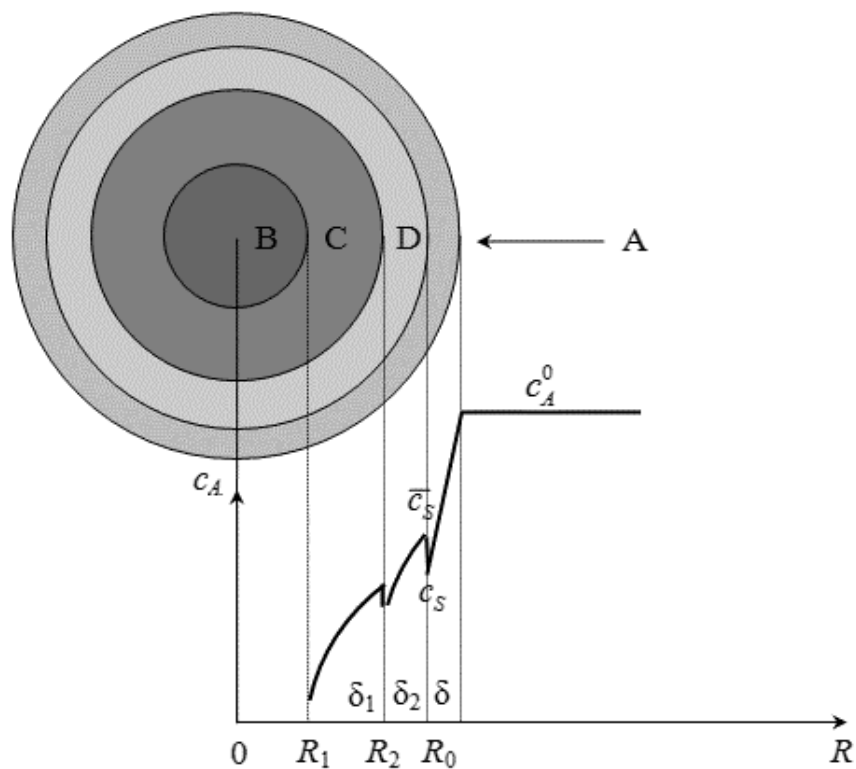
электрохимическому механизму за счет поляризующего тока и химическому за счет активности наночастиц металла, актуальным остается исследование базовой математической модели процесса редокс-сорбции на отдельной грануле нанокомпозита металл-ионообменник, находящейся под действием электрического тока. Конкретная задача состояла в установлении основных кинетических закономерностей и особенностей процесса для различных значений плотности тока, не превышающих плотность предельного диффузионного тока.

За базовую принята физико-химическая модель редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода с помощью НК металл-ионообменник в отсутствие поляризующего тока (раздел 3.1). Пусть две фазы, одна из которых жидкая и содержит подвижный компонент сорта А (кислород), а вторая твердая пористая, содержащая неподвижный компонент сорта В (нанокомпозит металл-ионообменник), приводятся в соприкосновение друг с другом (рис. 5.1). Под действием диффузионного переноса компонент А сорбируется из жидкой фазы, проникает в поры нанокомпозита и по мере продвижения в ней вступает в химическое взаимодействие с компонентом В. В результате химической реакции между компонентами А и В образуются последовательно компоненты сорта С и D



С течением времени компонент сорта В может прореагировать полностью. Возможна также ситуация, когда компонент сорта А прореагирует, но останется компонент сорта В, которому не удалось вступить в химическую реакцию в силу недостаточного количества компонента А.

В некоторых случаях возможна ситуация, когда в НК движутся два фронта реакции – взаимодействия компонента А с компонентами В и С. При этом имеет место двухстадийная химическая реакция. Жидкая среда находится в движении (вынужденная или свободная конвекция за счет процессов тепломассопереноса). Компонент А характеризуется



**Рис. 5.1.** Схема процесса переноса в системе раствор – нанокompозит металл-ионообменник: А – подвижный сорбируемый компонент (растворенный в воде кислород), взаимодействующий с неподвижным компонентом В (наночастицы металла); С – неподвижный компонент (оксид металла (I)) – промежуточный продукт химической реакции, который также взаимодействует с подвижным компонентом А с образованием конечного продукта D (оксид меди (II)); штриховая линия – граница раздела фаз с компонентами В, С и D.

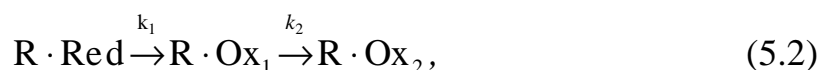
концентрацией и диффузионной подвижностью во всех фазах, а также конвективным переносом в жидкой области. Количественная мера содержания компонентов В, С и D в твердой области определяется их концентрациями (емкостями), которые изменяются по мере протекания химической реакции между компонентом А, с одной стороны, и компонентами В и С, с другой.

Предполагается, что процесс редокс-сорбции в описанной выше системе осуществляется при протекании электрического тока за счет движения свободных ионов и электронов, участвующих в электрохимической поверхностной реакции, в которой принимает участие молекулярный кислород. Предполагается, что на первом этапе исследования достаточно ограничиться случаем, когда перенос электрического заряда осуществляется равномерно по всей поверхности зерна нанокompозита.

Для наиболее последовательного описания процесса редокс-сорбции была сформулирована основная концепция построения физико-химической модели (глава 3):

1. Нанокompозит представляется квазигомогенной средой с неизменной объемной диффузионной проницаемостью и емкостью по металлу  $\epsilon$ , имеющей постоянный в процессе редокс-сорбции характерный радиус сферических гранул  $R_0$ .

2. Модель учитывает последовательное двухстадийное химическое окисление металлического компонента Red окислителем с образованием устойчивого промежуточного продукта  $Ox_1$  и конечного продукта  $Ox_2$



где R – полимерная матрица.

Отдельные стадии реакции окислителя с функциональными центрами проходят в области границ раздела фаз  $R \cdot Red / R \cdot Ox_1$  и  $R \cdot Ox_1 / R \cdot Ox_2$ , обозначаемых в дальнейшем как  $R_1$  и  $R_2$ , характеризуются эффективными

константами скоростей  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) и имеют первый порядок по окислителю и нулевой по металлу.

3. Диффузия сорбата (окислителя) в растворе к поверхности сорбента осуществляется через приповерхностный слой раствора постоянной толщины  $\delta$  с постоянным коэффициентом диффузии  $D$  и может быть описана в рамках нернстовского приближения внешнедиффузионного потока к поверхности частицы. За пределами данного слоя концентрация сорбируемого вещества в жидкой фазе постоянна и равна  $c_0$ .

4. Внутри частицы НК идет диффузия окислителя через слои промежуточного и конечного продуктов реакции с переменными во времени толщинами  $\delta_1(t)$  и  $\delta_2(t)$  и постоянными коэффициентами диффузии  $D_i$  ( $i = 1, 2$ ) для подобластей  $\delta_1(t)$  и  $\delta_2(t)$  соответственно. Процессы диффузии окислителя через оба слоя квазистационарны, так как они протекают значительно быстрее, нежели перемещаются границы последовательной окислительно-восстановительной реакции.

5. Распределение сорбируемого вещества между раствором и сорбентом подчиняется соотношению равновесия Генри

$$\bar{c}_s = \gamma c_s, \quad (5.3)$$

где  $c_s$  и  $\bar{c}_s$  – приповерхностная концентрация сорбата (кислорода) со стороны раствора и сорбента (НК) соответственно,  $\gamma$  – коэффициент равновесного распределения.

С учетом предложенной физико-химической модели найдем распределение концентрации активного компонента А.

### 5.1.2. Математическая постановка задачи

Построение математической модели осуществляется на основе концептуальной модели, сформулированной выше. Никакие дополнительные принципиальные предположения, закономерности или гипотезы относительно моделируемого объекта не привлекаются. Используется



сопряженная постановка задачи массопереноса, при которой диффузионные и конвективные процессы в различных фазах рассматриваются совместно. Данный подход реализуется за счет задания граничных условий четвертого рода, когда значения неизвестных концентраций и плотности их потоков в различных смежных фазах приравниваются на границах раздела этих фаз. Для границы раздела фаз зерно нанокompозита/движущийся раствор, содержащий компонент А, вводится константа равновесия Генри. Гидродинамический поток вокруг сферического зерна ионообменника заменяется на  $\delta$ -слой Нернста.

Помимо областей  $\delta_1, \delta_2, \delta$  ( $i=1,2,3$ ) в рассмотрение вводятся дополнительно две подобласти  $\delta'_1, \delta'_2$ , в которых происходят химические реакции, а подвижность компонента А по сравнению с подвижностью вне этих подобластей считается намного большей, то есть  $D'_i \gg D_i$  ( $i=1,2$ ). Процессы переноса компонента А (молекулярный кислород) в области НК и его взаимодействия с неподвижными компонентами В и С описываются уравнениями диффузии и с учетом введения двух реакционных слоёв  $\delta'_i$  ( $i=1,2$ ) и химических реакций в них с константами  $k_i$  ( $i=1,2$ ) в них (глава 3).

### Постановка задачи

В основание математической модели положены законы сохранения массы компонента А, участвующего внутри подобластей  $\delta'_1, \delta'_2$  в химических взаимодействиях, соответственно с неподвижными компонентами В и С. Соответствующие уравнения диффузии будут иметь вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c_i}{\partial R} \right) \quad (i=1,2,3) \quad (5.4)$$

- уравнение, определённое в областях  $\delta_1, \delta_2, \delta$  ( $i=1,2,3$ ) для

$$i=1: R_1 \leq R \leq R_2 - \delta'_2; \quad i=2: R_2 \leq R \leq R_0; \quad i=3: R_0 \leq R \leq R_0 + \delta;$$

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t} = D'_i \left( \frac{\partial^2 c'_i}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c'_i}{\partial R} \right) + w'_i \quad (i=1,2) \quad (5.5)$$

- уравнение, определённое в подобластях  $\delta'_1, \delta'_2$  для

$$i=1: R_1 - \delta'_1 \leq R \leq R_1; \quad i=2: R_2 - \delta'_2 \leq R \leq R_2.$$

Здесь  $w'_i (i=1,2)$  – скорость химических реакций взаимодействия компонента А с компонентами В и С соответственно. В дальнейшем полагается, что она может быть представлена в виде

$$w'_i = -k_i c'_i. \quad (5.6)$$

Считается справедливым приближение квазистационарности процессов диффузии, то есть частные производные по времени в (5.4) – (5.5) полагаются равными нулю,

$$\frac{d^2 c_i}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc_i}{dR} = 0, \quad (i=1,2,3); \quad (5.7)$$

$$D'_i \left( \frac{d^2 c'_i}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc'_i}{dR} \right) - k_i c'_i = 0, \quad (i=1,2). \quad (5.8)$$

Для существования единственного решения уравнений (5.7)–(5.8) формулируются следующие граничные условия:

- отсутствие потока компонента А, то есть задается граничное условие 2-го рода (условие Неймана)

$$R = R_1 - \delta'_1: \quad j_1(R_1 - \delta'_1) = 0; \quad (5.9)$$

- непрерывность концентраций и плотностей потока компонента А, то есть смешанные граничные условия

$$R = R_1: \quad c'_1(R_1) = c_1(R_1), \quad j'_1(R_1) = j_1(R_1); \quad (5.10)$$

- непрерывность концентраций и плотностей потока компонента А

$$R = R_2 - \delta'_2: \quad c_1(R_2 - \delta'_2) = c'_2(R_2 - \delta'_2), \quad j_1(R_2 - \delta'_2) = j'_2(R_2 - \delta'_2); \quad (5.11)$$

- непрерывность концентраций и плотностей потока компонента А

$$R = R_2: \quad c'_2(R_2) = c_2(R_2), \quad j'_2(R_2) = j_2(R_2); \quad (5.12)$$

- условие равновесия для концентрации компонента А и баланса плотностей потока компонента А на межфазной границе с учетом поверхностной электрохимической реакции



$$R = R_0: c_2(R_0) = \gamma c_3(R_0), \quad j_2(R_0) - w_s = j_3(R_0). \quad (5.14)$$

Здесь  $z$  – количество электронов  $e$ , участвующих в реакции,  $w_s < 0$  – функция стока, некоторая заданная величина, определяющая исчезновение компонента А в результате реакции (5.13) и зависящая от плотности электрического тока в системе.

На внешней границе  $\delta$ -слоя значение концентрации в потоке жидкости равно

$$R = R_0 + \delta: c(r_0 + \delta) = c_0. \quad (5.15)$$

Таким образом, в общем случае для системы пяти дифференциальных уравнений в обыкновенных производных второго порядка (5.7)–(5.8) сформулированы десять граничных условий, которые обеспечивают выполнение условия единственности решения сопряженной многоточечной краевой задачи (5.7) – (5.12), (5.14), (5.15).

Для всех подобластей области решения плотности потоков компонента А удовлетворяют закону Фика, который при выполнении условия сферической симметрии диффузионного процесса может быть записан в виде

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial R} \quad (i=1,2,3), \quad j'_i = -D'_i \frac{\partial c'_i}{\partial R} \quad (i=1,2). \quad (5.16)$$

Отличие от модели, предложенной в главе 3, заключается в граничном условии (5.14).

После подстановки выражений для плотности диффузионных потоков в граничные условия (5.9), (5.10) – (5.12), (5.14) получаем последние в виде

$$R = R_1 - \delta'_1: \frac{\partial c'_1}{\partial R} = 0, \quad (5.17)$$

$$R = R_1: D_1' \frac{\partial c_1'}{\partial R} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial R}, \quad (5.18)$$

$$R = R_2 - \delta_2': D_1 \frac{\partial c_1}{\partial R} = D_2' \frac{\partial c_2'}{\partial R}, \quad (5.19)$$

$$R = R_2: D_2' \frac{\partial c_2'}{\partial R} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial R}, \quad (5.20)$$

$$R = R_0: D_2 \frac{\partial c_2}{\partial R} + w_s = D_3 \frac{\partial c_3}{\partial R}. \quad (5.21)$$

Окончательное представление математической модели сопряженной диффузии в рассмотренной системе осуществляется уравнениями (5.7), (5.8) и граничными условиями (5.10) – (5.12), (5.14), (5.15), (5.17) – (5.21). Это задача сопряженного типа для системы пяти однородных уравнений в обыкновенных производных второго порядка каждое.

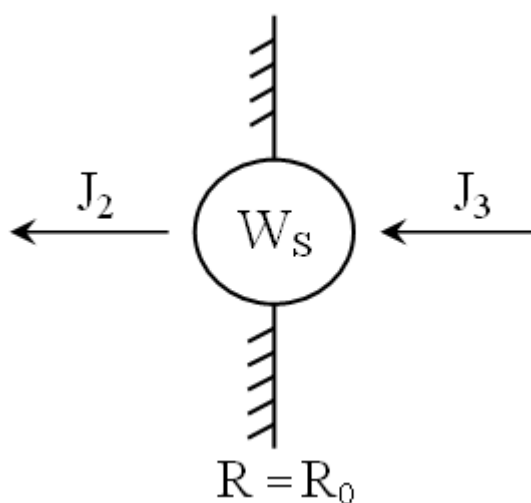
### Граничное условие на поверхности зерна нанокompозита

Остановимся более подробно на описании эффектов межфазного взаимодействия, которое имеет место в рассматриваемой системе, если наложено внешнее электрическое поле. Прежде всего, необходимо отметить те факторы, которые определяют явление переноса компонента через межфазную границу (рис. 5.2):

- диффузионный поток из  $\delta$ -слоя к поверхности зерна нанокompозита  $J_1$ ;
- скорость  $w_s$  поверхностной электрохимической реакции (5.13), в ходе которой частично исчезает компонент А, в частности, это может быть реакция электровосстановления кислорода (1.24);
- диффузионный поток от поверхности зерна вглубь нанокompозита  $J_2$ .

Величина функции стока  $w_s$  выражается в соответствии с законом Фарадея

$$w_s = \frac{i}{zF}, \quad (5.22)$$



**Рис. 5.2.** Схема основных действующих факторов на границе раздела фаз  $R = R_0$  (поверхность зерна нанокompозита):  $W_s$  – скорость поверхностной электрохимической реакции,  $J_3$  и  $J_2$  – потоки вещества А из жидкой фазы к поверхности и внутрь зерна НК соответственно.

где  $i$  – плотность электрического тока через границу раздела фаз.

В случае равномерного распределения диффузионного потока и плотности электрического тока по поверхности зерна нанокompозита из (5.21) получаем граничное условие на поверхности раздела фаз нанокompозит – раствор в следующем виде

$$R = R_0 : D_2 \frac{\partial c_2}{\partial R} + \frac{i}{zF} = D_3 \frac{\partial c_3}{\partial R}. \quad (5.23)$$

Физический смысл полученного граничного условия заключается в том, что подходящий к зерну нанокompозита диффузионный поток компонента А расходуется на поверхностную электрохимическую реакцию и диффузию внутрь зерна нанокompозита.

### Приведение математической задачи к безразмерному виду

В качестве масштабов переменных величин введём  $R_0$  – радиус зерна,  $c_0$  – концентрация компонента А в растворе. Тогда преобразования переменных в уравнениях (5.7) и (5.8) проводится по правилам

$$\tilde{R} = \frac{R}{R_0}, \quad \xi_i = \frac{R_i}{R_0} \quad (i=1,2), \quad C_i = \frac{c_i}{c_0} \quad (i=1,2,3), \quad C'_i = \frac{c'_i}{c_0} \quad (i=1,2). \quad (5.24)$$

В новых переменных многоточечная краевая задача (5.7), (5.8), (5.10) – (5.12), (5.14), (5.15), (5.17) – (5.21) примет следующий вид

$$\frac{d^2 C_i}{d\tilde{R}^2} + \frac{2}{\tilde{R}} \frac{dC_i}{d\tilde{R}} = 0 \quad (i=1,2,3). \quad (5.25)$$

Уравнения (5.25) справедливы для подобластей – диффузионные слои  $\delta_i$  ( $i=1,2$ ) и «плёночный»  $\delta$  – слой вокруг зерна ( $i=3$ ).

$$\frac{d^2 C'_i}{d\tilde{R}^2} + \frac{2}{\tilde{R}} \frac{dC'_i}{d\tilde{R}} - \alpha_i^2 C'_i = 0 \quad (i=1,2), \quad (5.26)$$

где  $\alpha_i^2 = k_i R_0^2 / D'_i$  ( $i=1,2$ ). Уравнения (5.26) для «активных»  $\delta'_i$  – слоев ( $i=1,2$ ).

Граничные условия:

$$\tilde{R} = \xi_1 - \tilde{\delta}'_1: \frac{dC'_1}{d\tilde{R}} = 0, \quad (5.27)$$

$$\tilde{R} = \xi_1: C'_1(\xi_1) = C_1(\xi_1), \quad \frac{dC'_1}{d\tilde{R}} = \frac{D_1}{D'_1} \frac{dC_1}{d\tilde{R}}, \quad (5.28)$$

$$\tilde{R} = \xi_2 - \tilde{\delta}'_2: C_1(\xi_2 - \tilde{\delta}'_2) = C'_2(\xi_2 - \tilde{\delta}'_2), \quad \frac{D_1}{D'_2} \frac{dC_1}{d\tilde{R}} = \frac{dC'_2}{d\tilde{R}}, \quad (5.29)$$

$$\tilde{R} = \xi_2: C'_2(\xi_2) = C_2(\xi_2), \quad \frac{dC'_2}{d\tilde{R}} = \frac{D_2}{D'_2} \frac{d\bar{C}_2}{d\tilde{R}}. \quad (5.30)$$

$$\tilde{R} = 1: C_2(1) = \gamma C_3(1), \quad \frac{D_2}{D} \frac{dC_2}{d\tilde{R}} + \beta^2 = \frac{dC_3}{d\tilde{R}}, \quad (5.31)$$

$$\tilde{R} = 1 + \tilde{\delta}: C_3(1 + \tilde{\delta}) = 1. \quad (5.32)$$

Здесь введёны дополнительные безразмерные параметры

$$\beta^2 = \frac{i}{zF} \cdot \frac{R_0}{c_0 D_3}, \quad \tilde{\delta}'_i = \frac{\delta'_i}{R_0} \quad (i=1,2), \quad \tilde{\delta} = \frac{\delta}{R_0}.$$

### 5.1.3. Решение многоточечной краевой задачи

#### Концентрационный фронт

Поскольку многоточечная краевая задача с движущимися границами решается в рамках квазистационарного подхода, то достаточно проинтегрировать уравнения (5.25) и (5.26), а соответствующие константы интегрирования формально определить с учетом граничных условий (5.27) – (5.32). Общее решение системы дифференциальных уравнений (5.25) и (5.26) для концентрационного фронта сорбируемого активного вещества имеет вид [414]

$$C_i(\tilde{R}) = \frac{a_i}{\tilde{R}} + b_i \quad (i=1,2,3), \quad (5.33)$$

$$C'_i(\tilde{R}) = \frac{a'_i}{\tilde{R}} sh(\alpha_i \tilde{R}) + \frac{b'_i}{\tilde{R}} ch(\alpha_i \tilde{R}) \quad (i=1,2), \quad (5.34)$$

где  $a_i, b_i$  ( $i=1,2,3$ ),  $a'_i, b'_i$  ( $i=1,2$ ) – константы интегрирования.

После подстановки общего решения (5.33) – (5.34) в граничные условия (5.27) – (5.32) находятся неизвестные константы интегрирования  $a_i$ ,  $b_i$  ( $i=1,2,3$ ),  $a'_i$ ,  $b'_i$  ( $i=1,2$ ), в частности:

$$a_1 = -\gamma \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) d_{22} \xi_1^2 Z_c^{-1}, \quad (5.35)$$

$$a_2 = -\gamma \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) \left[ \xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2 \right] Z_c^{-1}, \quad (5.36)$$

$$b_1 = \gamma \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) d_{22} (\xi_1 + d_{11}) Z_c^{-1}, \quad (5.37)$$

$$b_2 = -\gamma \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) \left\{ d_{12} d_{22} + (\xi_2 + d_{22}) \left[ \xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2 \right] \right\} Z_c^{-1}. \quad (5.38)$$

Здесь  $Z_c = [1 - (1 - Bi^{-1}) \xi_2] [\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2] - d_{22} (\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2)$ ,  $d_{ij} = D_i / (k_j \delta'_j R_0)$  – безразмерный комплекс кинетических констант;  $\delta'_i$  – толщина реакционного слоя;  $i_{\text{lim}} = zFDc_0 / \delta'$  – плотность предельного диффузионного по компоненту А тока [269, 415];  $\delta' = \delta(1 + \delta/R_0)^{-1}$ ;  $Bi = D_3 R_0 / (D_2 \gamma \delta)$  – безразмерный диффузионный критерий Био [400].

На этом первом этапе (квазистационарная задача) решение многоточечной краевой задачи закончено. Отметим, что при  $\beta = 0$  выражения (5.35) и (5.36) переходят в выражения соответствующих констант интегрирования задачи для зерна нанокompозита без тока (3.50).

### Движущиеся границы химических реакций

Задача настоящей части работы состояла в построении математической модели и численном решении задачи Коши для двух движущихся границ отдельных стадий последовательной химической реакции и анализе влияния плотности поляризующего тока на скорость продвижения реакционных фронтов, степень редокс-сорбции, концентрацию активного вещества и вклада электрохимической и химической компонент процесса. Объектом



исследования являлся процесс восстановления растворенного в воде кислорода медьсодержащим НК.

Задача сводится к получению выражения для движения координат фронтов промежуточной  $R_1(t)$  и конечной  $R_2(t)$  стадий последовательной химической реакции реакции. В [33] даны общие выражения для скорости роста слоёв соответствующих продуктов  $\delta_1$  и  $\delta_2$  в зависимости от диффузионных потоков  $j_i$  активного вещества

$$\frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_1}{dt} = -j_1(R_1, t) + j_2(R_2, t) - j_1(R'_2, t), \quad (5.39)$$

$$\frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_2}{dt} = j_1(R'_2, t) - j_2(R_2, t). \quad (5.40)$$

Здесь  $\varepsilon$  – емкость нанокompозита по металлическому компоненту,  $R'_2$  – координата реакционного фронта образования конечного продукта.

Поскольку толщины слоев связаны с координатами фронтов реакций соотношениями

$$\delta_1 = R_2 - R_1, \quad \delta_2 = R_0 - R_2, \quad (5.41)$$

то из (5.39) и (5.40) можно получить уравнения для скорости движения фронтов реакций, записанных с учетом того, что толщиной реакционных зон по сравнению с координатами фронтов реакций  $R_i(t) (i=1,2)$  можно пренебречь,

$$\frac{dR_1}{dt} = -\frac{2}{\varepsilon} D_1 \left. \frac{\partial c_1}{\partial R} \right|_{R=R_1}, \quad (5.42)$$

$$\frac{dR_2}{dt} = -\frac{2}{\varepsilon} \left( D_2 \left. \frac{\partial c_2}{\partial R} \right|_{R=R_2} - D_1 \left. \frac{\partial c_1}{\partial R} \right|_{R=R_2} \right). \quad (5.43)$$

Так как в начальный момент времени, когда взаимодействие компонента А с компонентом В (НК) ещё не началось, можно задать следующие условия однозначности решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$t = 0: \quad R_i(0) = R_0, \quad (i=1,2). \quad (5.44)$$

Таким образом, задача Коши для системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений (5.42) и (5.43) относительно неизвестных функций времени  $R_i(t)$ , ( $i = 1, 2$ ) построена.

Для приведения к безразмерному виду задачи Коши (5.42) – (5.44) дополнительно необходимо ввести правило преобразования текущего времени. Используя уравнение (5.39), определим нормирующую величину как комплекс, составленный формальным образом из величин, заданных по условию задачи, совпадающий по размерности с размерностью астрономического времени

$$t^{**} = \frac{\varepsilon R_0^2}{2D_2 \gamma c_0}, \quad (5.45)$$

где  $c_0$  – концентрация вещества А в жидкой фазе,  $\gamma$  – коэффициент распределения этого вещества между твердой и жидкой фазами. Тогда новое безразмерное время вводится по общему правилу нормировки  $\tau = t/t^{**}$ .

В безразмерных переменных задача Коши (5.42) – (5.44) будет представлена в виде

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = -\frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \tilde{R}} \Big|_{\tilde{R}=\xi_1}, \quad (5.46)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = -\frac{\partial C_2}{\partial \tilde{R}} \Big|_{\tilde{R}=\xi_2} + \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial \tilde{R}} \Big|_{\tilde{R}=\xi_2}, \quad (5.47)$$

$$\tau = 0: \quad \xi_1(0) = 1, \quad \xi_2(0) = 1. \quad (5.48)$$

Отметим, что задача Коши (5.46) – (5.48) содержит лишь один безразмерный параметр, представляющий собой отношение коэффициентов диффузии в подобластях  $\delta_i$  ( $i = 1, 2$ ).

После подстановки найденного выражения для концентраций  $C_i$  ( $i = 1, 2$ ) из (5.33) в уравнения (5.46) и (5.47) можно получить уравнения для скорости движения фронтов реакций, записанных в безразмерном виде с учетом того, что толщиной реакционных зон по сравнению с координатами фронтов реакций  $\xi_i(t)$  ( $i = 1, 2$ ) можно пренебречь,

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = \frac{D_1 a_1}{D_2 \xi_1^2}, \quad (5.49)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = \left( a_2 - \frac{D_1}{D_2} a_1 \right) \frac{1}{\xi_2^2}. \quad (5.50)$$

После подстановки выражений (5.35) и (5.36) для коэффициентов  $a_i$  ( $i=1,2$ ) в уравнения (5.49) и (5.50) получаем окончательно следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую распространение фронтов отдельных стадий последовательной химической реакции окисления частиц металла реагентом (например, кислородом)

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = - \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right) \frac{d_{12} \xi_2}{Z_c}, \quad (5.51)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = - \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right) \frac{\xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2}{Z_c}. \quad (5.52)$$

При анализе системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений обнаружено, что при задании условия  $i=0$  система уравнений (5.51) и (5.52) обращается в известную задачу для зерна без внешнего поляризующего электрического тока (3.51).

Если в некоторый момент времени  $\tau^*$  фронт первой химической реакции достигает центра зерна, то в последующем до момента времени  $\tau^{**}$ , когда фронт и второй реакции также достигнет центра зерна, интегрирование выполняется лишь одного обыкновенного дифференциального уравнения, получаемого из уравнения (5.52) при условии, что  $\xi_i(\tau) \equiv 0$  при всех  $\tau^* < \tau < \tau^{**}$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = - \frac{\left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right)}{\left[ 1 - \xi_2 (1 - Bi^{-1}) \right] \xi_2 + d_{22}}, \quad (5.53)$$

которое интегрируется с начальным условием

$$\tau = \tau^* : \quad \xi_2(\tau^*) = \xi_2^*. \quad (5.54)$$

Здесь  $\xi_2^* = \xi(\tau)$  при  $\tau = \tau^*$ , получаемое при интегрировании системы уравнений (5.53) – (5.54) в момент, когда фронт первой реакции достигает центра зерна.

Задача Коши для системы двух обыкновенных дифференциальных уравнений (5.51) и (5.52) относительно неизвестных двух функций времени  $\xi_i(\tau)$  ( $i = 1, 2$ ) построена. Её решение с учетом начальных условий

$$\tau = 0: \xi_1(0) = \xi_2(0) = 1 \quad (5.55)$$

в силу нелинейности правых частей уравнений может быть выполнено лишь численно одним из известных методов [402].

Соответственно найденные значения  $\xi_i(\tau)$  служат для расчета степени редокс-сорбции  $\alpha(\tau)$  компонента А, его относительной концентрации  $c_s(\tau)/c_0$  у поверхности раздела раствор/зерно НК и вклада внешнедиффузионной стадии  $P(\tau)$  в общую скорость процесса.

Степень редокс-сорбции представляет собой отношение  $\alpha = Q / \varepsilon$ , в котором  $Q$  – удельное количество сорбированного нанокomпозитом компонента А. Величину  $\alpha$  представим в виде двух слагаемых

$$\alpha = \alpha_x + \alpha_{\text{эx}}, \quad (5.56)$$

где  $\alpha_x$  и  $\alpha_{\text{эx}}$  – степень редокс-сорбции за счет химической (без тока) и электрохимической (под током) реакций соответственно. Величина  $\alpha_x$  связана с координатами парциальных стадий последовательной реакции

$$\alpha_x = 1 - \frac{\xi_1^3 + \xi_2^3}{2}, \quad (5.57)$$

величину  $\alpha_{\text{эx}}$  представим в виде

$$\alpha_{\text{эx}} = \frac{Q(I)}{Q(I_{\text{lim}})} = \frac{I}{I_{\text{lim}}}. \quad (5.58)$$

Здесь  $Q(I)$  и  $Q(I_{\text{lim}})$  – количество электричества, затрачиваемое на электровосстановление кислорода при заданном  $I$  и предельном  $I_{\text{lim}}$  токах соответственно.

В ходе процесса происходит увеличение толщины слоев продуктов окисления внутри зерна, что влияет на поверхностную концентрацию компонента А и соотношение вкладов диффузионных стадий. Относительная концентрация компонента А у поверхности раздела раствор/зерно НК описывается уравнением (3.54). Для оценки вклада диффузионных ограничений используем величину  $P$ , представляющую собой долю количества компонента А, восстановленного током (3.60).

Важно отметить, что в приведенных уравнениях (5.51) – (5.53) содержатся не индивидуальные кинетические параметры, знание которых не всегда доступно в численном эксперименте, а кинетические комплексы этих параметров, такие как  $d_{ij}$  и  $Bi$ , рассчитанные из экспериментальных кинетических кривых  $\xi_i(\tau)$ .

#### 5.1.4. Анализ результатов компьютерного эксперимента

Расчет кинетических зависимостей  $\xi_i(\tau)$ ,  $\alpha(\tau)$ ,  $c_s(\tau)/c_0$ ,  $P(\tau)$  при разных плотностях поляризующего тока катодного направления проводили на основе физико-химических параметров модели, исходных и полученных ранее (табл. 3.2) в процессе редокс-сорбции растворенного в воде кислорода медьсодержащим НК на основе зернистого сульфокатионообменника КУ-23 (табл. 5.1).

Анализируя проведенные тестовые расчеты, можно отметить, что изменение положения фронтов отдельных стадий химической реакции происходит неравномерно (рис. 5.3). При увеличении плотности тока скорость движения фронта реакций снижается, в особенности это относится к фронту образования промежуточного продукта  $\xi_1$ .

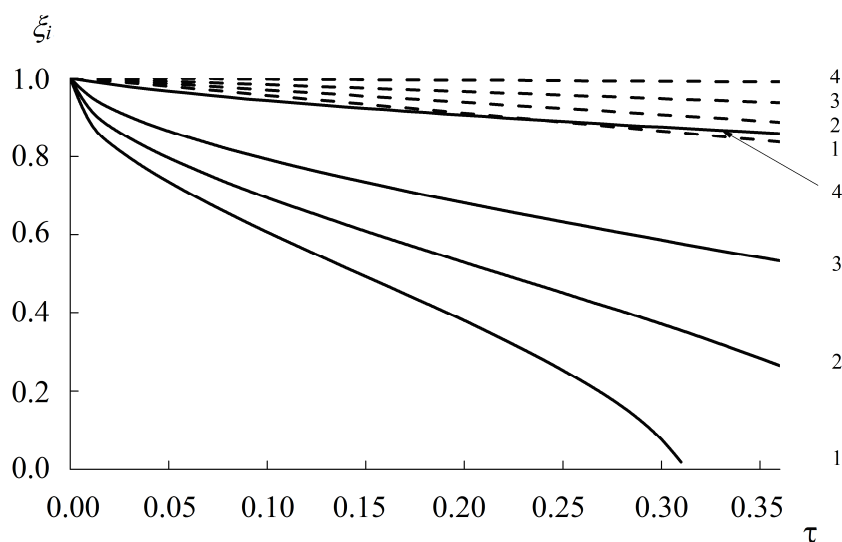
Изменение такого параметра процесса, как степень редокс-сорбции, для различных значений плотности тока показано на рис. 5.4. Отметим, что при наложении тока рост кривой для химической компоненты  $\alpha_x$  резко замедляется и при заданной продолжительности проведения процесса

достигает значений, меньших 0.4. В то же время с ростом плотности поляризующего тока значительно возрастает общее количество компонента А, удаляемого из жидкой фазы что говорит о целесообразности электрохимической поляризации.

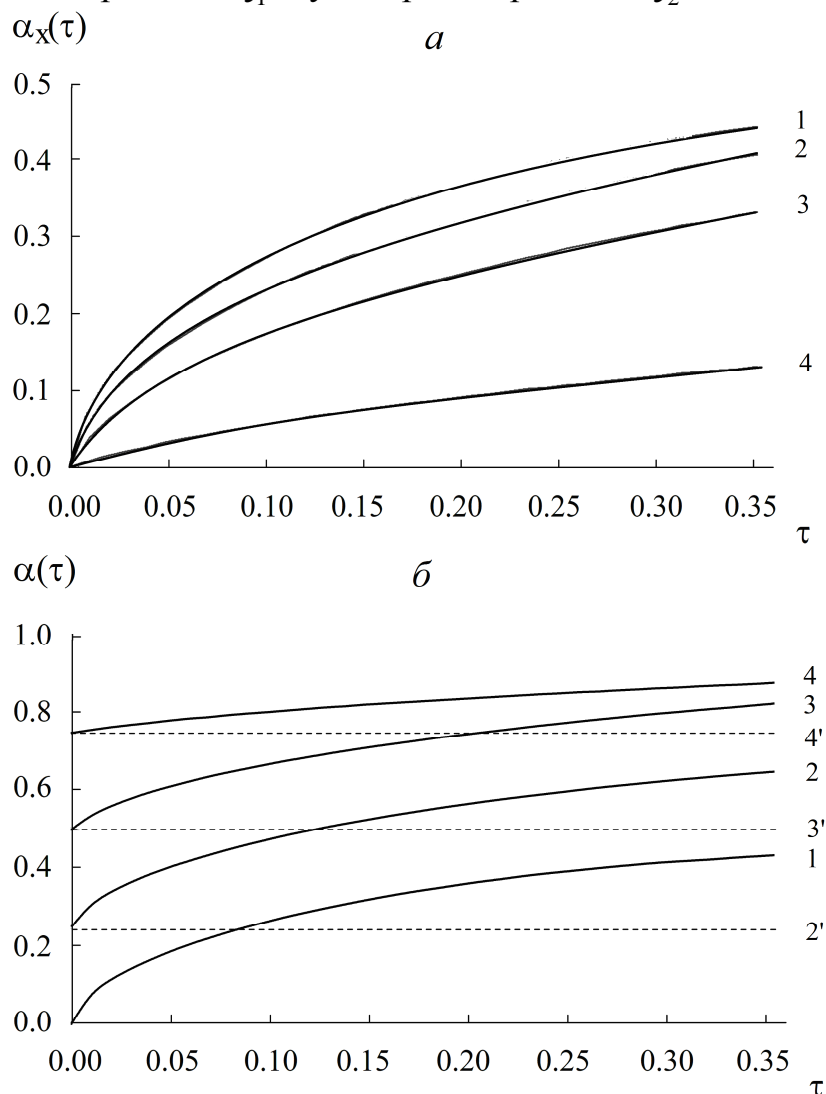
**Таблица 5.1.**

Физико-химические параметры модели.

№ п/п	Параметр	Наименование	Значение	Размерность
1	$R_0$	Радиус сферического зерна НК	$4 \cdot 10^{-4}$	м
2	$\varepsilon$	Емкость НК по кислороду	$2.6 \cdot 10^3$	моль/м <sup>3</sup>
3	$c_0$	Концентрация кислорода в растворе	0.24	моль/м <sup>3</sup>
4	$D_3$	Коэффициент диффузии кислорода в растворе	$2 \cdot 10^{-9}$	м <sup>2</sup> /с
5	$D_1$	Коэффициент диффузии кислорода в области $\delta_1$ при $\gamma = 1$	$5.5 \cdot 10^{-10}$	м <sup>2</sup> /с
6	$D_2$	Коэффициент диффузии кислорода в области $\delta_2$ при $\gamma = 1$	$4.0 \cdot 10^{-10}$	м <sup>2</sup> /с
7	$d_{11}$	Кинетический комплекс	0.027	-
8	$d_{12}$	Кинетический комплекс	1.287	-
9	$d_{22}$	Кинетический комплекс	0.937	-
10	$\delta'$	Толщина внешне-диффузионного слоя	$6.0 \cdot 10^{-5}$	м
11	$Bi$	Критерий Био	33	-
12	$i_{lim}$	Плотность предельного диффузионного тока по кислороду	3.1	А/м <sup>2</sup>



**Рис. 5.3.** Кинетические кривые координат химических реакций  $\xi_1$  и  $\xi_2$  в зерне НК при различной плотности тока  $i/i_{lim}$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75. Сплошные кривые –  $\xi_1$ , пунктирные кривые –  $\xi_2$ .



**Рис. 5.4.** Химическая компонента  $\alpha_x$  (а) и степень редокс-сорбции кислорода  $\alpha$  (б) при различной плотности тока  $i/i_{lim}$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75. Сплошные кривые –  $\alpha$ , пунктирные –  $\alpha_x$ .

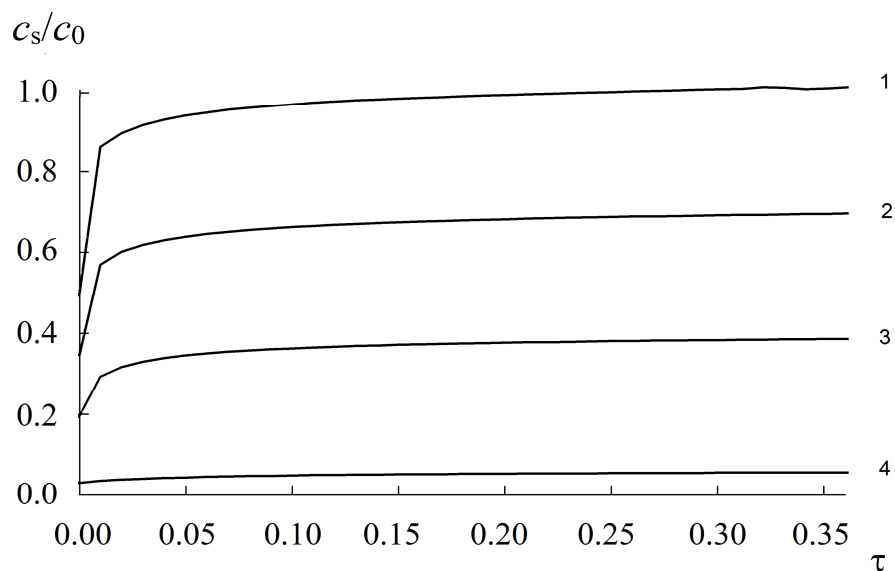
Анализируя изменение концентрации активного компонента А на поверхности зерна нанокompозита  $c_s(\tau)/c_0$ , видим, что при наложении электрического тока значения поверхностных концентраций лежат ниже значений, когда тока нет (рис. 5.5). Кроме того, можно заметить, что с ростом величины поляризующего тока нелинейный характер зависимости поверхностной концентрации от времени становится более гладким.

Изменение значений параметра  $P(\tau)$ , характеризующего вклад внешней диффузии в изучаемый процесс, происходит в непродолжительный начальный период времени, а затем медленно снижается, причем, при большей плотности тока асимптотическое предельное значение возрастает достаточно ощутимо (рис. 5.6). С увеличением плотности тока процесс переходит во внешнедиффузионную область ( $P \rightarrow 1$ ).

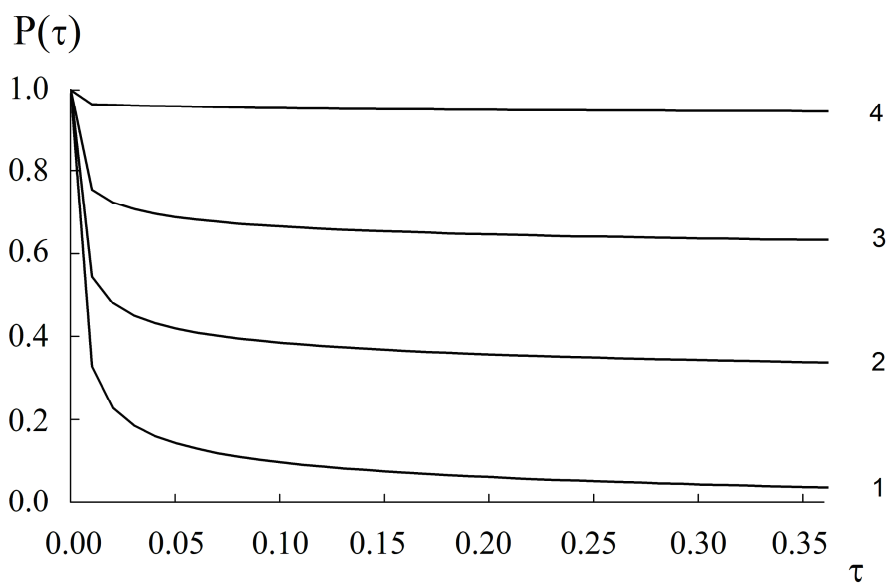
Таким образом, предложена физико-химическая модель процесса редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации. Поставлена математическая задача и дано решение многоточечной краевой задачи для концентрационного фронта сорбируемого вещества. В предельном случае отсутствия электрохимической поляризации модель совпадает с известным решением, что позволяет сделать вывод о возможности использования разработанной математической модели для теоретического исследования кинетических закономерностей процесса редокс-сорбции на единичной грануле нанокompозита под электрическим током.

Дано численное решение задачи макрокинетики редокс-сорбции на металл-ионообменных нанокompозитах при электрохимической поляризации. Выполненные тестовые расчеты показывают, что предложенная математическая модель качественно верно описывает протекание указанного процесса. Расчет показал, что в результате катодной поляризации нанокompозита снижается скорость радиального распространения фронтов химических реакций образования промежуточного и конечного продуктов окисления металлического компонента вследствие поверхностной





**Рис. 5.5.** Кинетические кривые для относительной поверхностной концентрации кислорода  $c_s/c_0$  в процессе редокс-сорбции при различной плотности тока  $i/i_{lim}$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.



**Рис. 5.6.** Вклад внешней диффузии  $P$  в редокс-сорбцию кислорода НК при различной плотности тока  $i/i_{lim}$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.

электрохимической реакции. Степень редокс-сорбции кислорода из воды возрастает за счет дополнительного его восстановления под действием электрического тока. Процесс вытесняется во внешнедиффузионную область.

## **5.2. Экспериментальные исследования макрокинетики редокс-сорбции кислорода при электрохимической поляризации нанокompозита** [416-418]

### **5.2.1. Стадия переноса заряда. Ток обмена кислородной реакции** [416]

#### **Методика эксперимента**

Для исследования стадии переноса заряда использовались композиты, представляющие собой перфторированную сульфокатионообменную мембрану МФ-4СК, допированную металлическими наночастицами и активным углем Norit 30.

Реакцию электровосстановления молекулярного кислорода изучали на нанокompозите металл (Ag, Cu)/ионообменная мембрана МФ-4СК/активный уголь ( $Me^0$ /МФ-4СК/АУ). Электрод получали химическим осаждением металла в изопропанольный раствор полимера МФ-4СК (7 масс. %), смешанный с активным углем Norit DLC Supra 30 (Нидерланды, средний диаметр частиц ~30 мкм), образуя на электропроводящей поверхности композита дополнительные каталитически активные центры восстановления кислорода. Выбранный углеродный компонент обладает большей, например по сравнению с техническим углеродом, удельной площадью поверхности (1900 м<sup>2</sup>/г) и выраженной микро-мезопористой структурой (табл. 5.2), сочетающейся с термической и механической устойчивостью [419]. Следует отметить, что его поверхность может содержать ряд функциональных групп, таких как карбоксильные, эфирные, фенольные и карбонильные [420].

Взвесь активного угля без металлического компонента получали 5 минутным диспергированием навески Norit 30 (массой 3 г) в 45 мл изопропилового спирта (х.ч.) ультразвуком, затем в данную смесь вносили

8.6 мл изопропанольного раствора МФ-4СК (7% полимера) и продолжили диспергирование еще в течение 10 минут.

**Таблица 5.2.**

Физико-химические свойства углеродных материалов [419-421].

Углеродный материал	Тип углеродного материала	Максимальный размер частиц углерода $d$ , м	Удельная площадь поверхности углерода $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер пор	Зольность, % не более
Norit DLC Supra 30	Активный уголь	$3 \cdot 10^{-5}$	1900	Микропоры < 2 нм Мезопоры 2-50 нм	2
УМ-76	Технический углерод (сажа)	$3 \cdot 10^{-8}$	230	-	1

Металл осаждали по описанной в главе 2 методике. На рабочую поверхность графитового электрода наносили микрошприцем 2 мкл композита и сушили в течение 0.5 ч при комнатной температуре, после чего один графитовый электрод вносили на сутки в 0.1 М раствор  $AgNO_3$ , а другой – в 0.38 М раствор  $CuSO_4$ . Ионы металла поступали внутрь мембраны МФ-4СК ( $H^+$ ) и фиксировались вблизи ионогенных групп в качестве противоионов. Необходимо поглощенный электролит вымывали из композита дистиллированной водой. В табл. 5.3 приведены составы растворов ионообменного насыщения, восстановителей и прекурсора.

Металл восстанавливали при комнатной температуре без перемешивания, по окончании процесса электрод отмывали обескислороженной дистиллированной водой. Чтобы перевести материал в  $H^+$ -ионную форму, электрод погружали на 1 час в обескислороженный 6 % раствор серной кислоты.

Анализ морфологии объектов исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6380LV (Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДА) и сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Интегра Прима (Россия). Электрохимические

исследования выполняли с помощью вращающегося дискового графитового электрода, покрытого тонкой пленкой композита, схема продольного сечения системы представлена на рис. 5.7. Слой нанокompозита находился на поверхности графитового электрода (2) площадью  $0.28 \text{ см}^2$ , который был впрессован в полимерный корпус (3), не допускающий затекание электролита. Область электрода, не содержащая композитной пленки, была изолирована химически инертным лаком (4).

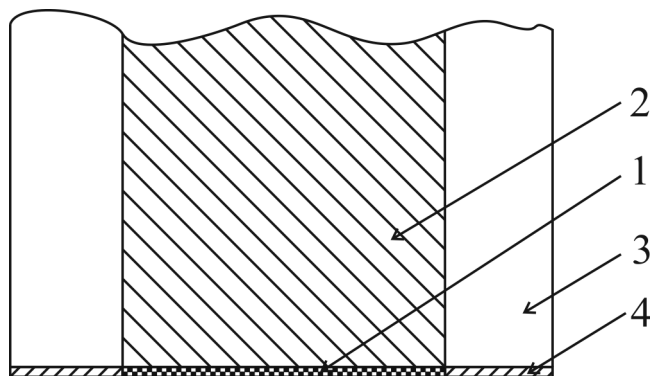
**Таблица 5.3.**

Растворы ионообменного насыщения и восстановления металла в мембране МФ-4СК в  $\text{H}^+$ -форме.

Металл	Раствор ионообменного насыщения	Раствор прекурсора	Раствор восстановителя
Ag	0.187 М $\text{AgNO}_3$	1.6 М $\text{KCl}$	0.185 М $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ + 1 М $\text{NaOH}$
Ag	0.187 М $\text{AgNO}_3$	–	0.08 М $\text{NaBH}_4$ + 1.05 М $\text{NaOH}$
Cu	0.375 М $\text{CuSO}_4$	–	0.08 М $\text{NaBH}_4$ + 1.05 М $\text{NaOH}$

Эксперимент выполняли в термостатируемой трехэлектродной ячейке, которая содержала  $150 \text{ см}^3$  рабочего раствора, насыщенного кислородом (давление 1 атм., температура  $20^\circ \text{C}$ ). Там же размещался рабочий электрод, к которому подвели капилляр Лuggина с хлоридсеребряным электродом сравнения, вспомогательный графитовый электрод находился в том же растворе, что и рабочий электрод. Концентрация кислорода в растворе поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента (при непрерывной подаче газа). В работе применяли реактивы марки х.ч. и растворы, приготовленные на дистиллированной воде. Поляризацию рабочего электрода осуществляли при помощи потенциостата Elins P-8 с компьютерным управлением.

Чтобы сравнить скорости реакции на различных электродах, необходимо нормировать их на электрохимически активную площадь поверхности, причем измеренную одним методом [422]. Наиболее точно



**Рис. 5.7.** Схема вращающегося дискового электрода для поляризации композита: 1 – композит  $\text{Me}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$ ; 2 – графитовый электрод; 3 – полимерный корпус; 4 – химически инертный лак.

электрохимически активная площадь поверхности серебра и меди измеряется методом осаждения монослоя свинца в области недонапряжения (UPD) [423-425]. В качестве рабочих растворов использовали 0.5 М NaClO<sub>4</sub> + 2·10<sup>-3</sup> М Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, доведенный до pH 1.5 подкислением HClO<sub>4</sub> для медьсодержащего композита и 0.1 М NaOH + 5·10<sup>-4</sup> М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> для серебросодержащего. Монослой свинца формировался при потенциале недонапряжения  $E_{UPD}$ , который был примерно на 10 мВ положительнее равновесного потенциала и вычислялся по формуле

$$E_{UPD} = \frac{E_p^a + E_p^c}{2}, \quad (5.59)$$

где  $E_p^a$  и  $E_p^c$  – потенциалы анодного и катодного пика соответственно.

Электрохимически активную площадь поверхности катализатора вычисляли по формуле:

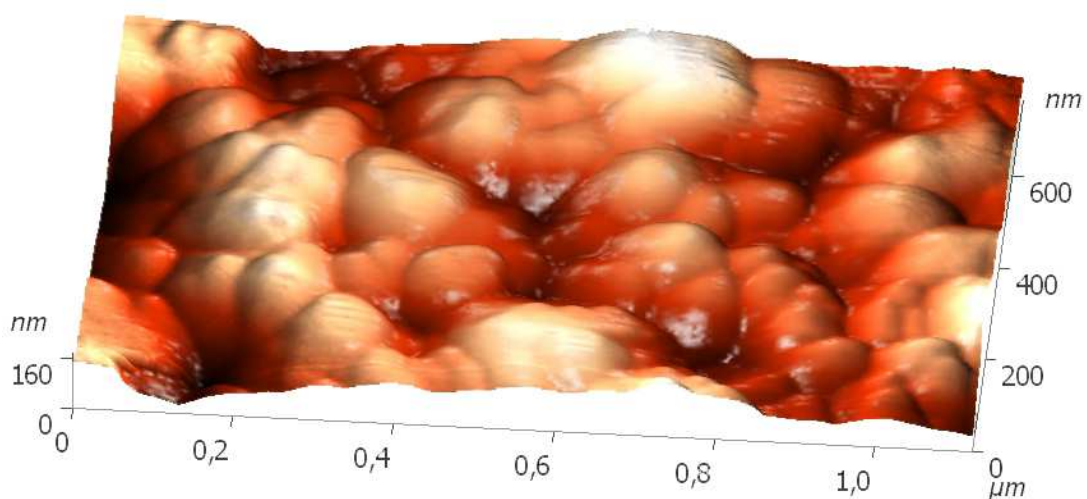
$$S_{за} = \frac{Q_{UPD}}{Q_{UPD}^S}, \quad (5.60)$$

где  $Q_{UPD}$  – измеренное количество электричества,  $Q_{UPD}^S$  – количество электричества, необходимое для образования монослоя свинца на 1 см<sup>2</sup> поликристаллического металла.

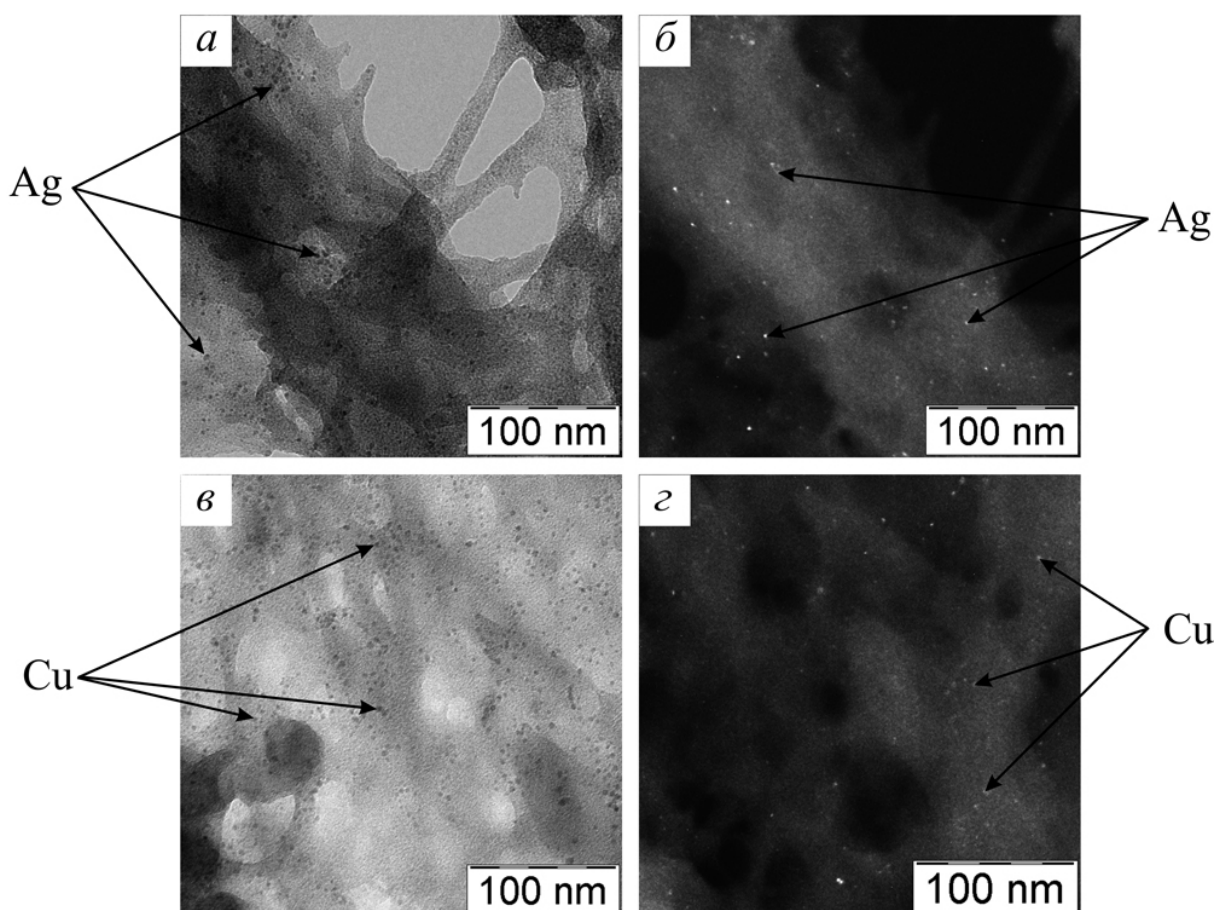
### Характеристика тонкопленочного электрода

Морфологию поверхности тонкой пленки композиционного электрода исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа. Как видно из СЗМ-фотографии (рис. 5.8), на исходной поверхности нанокompозита МФ-4СК/АУ имеются неровности высотой 60÷80 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено присутствие металлического компонента в поровом пространстве матрицы. На фотографиях (рис. 5.9) видны частицы металла размерами до 5 нм, неоднородно распределенные по порам матрицы. Энергодисперсионный анализ показал, что при содержании мембраны МФ-



**Рис. 5.8.** СЗМ-фотографии поверхности графитового электрода, покрытого композитом МФ-4СК/АУ.



**Рис 5.9.** ПЭМ-фотографии нанокompозитов  $Me^0$ /МФ-4СК/АУ методом светлого (*а, в*) и темного (*б, г*) поля. Металлы: *а, б* – серебро; *в, г* – медь.

4СК, равном 13 масс.%, массовая доля осажденного металла составляет 0.24÷0.30 % и практически не меняется при большем количестве циклов ионообменного насыщения-восстановления. Следовательно, основная часть металла осаждается на ионогенные центры мембраны, а малая доля – на активный уголь.

### Стадия переноса заряда

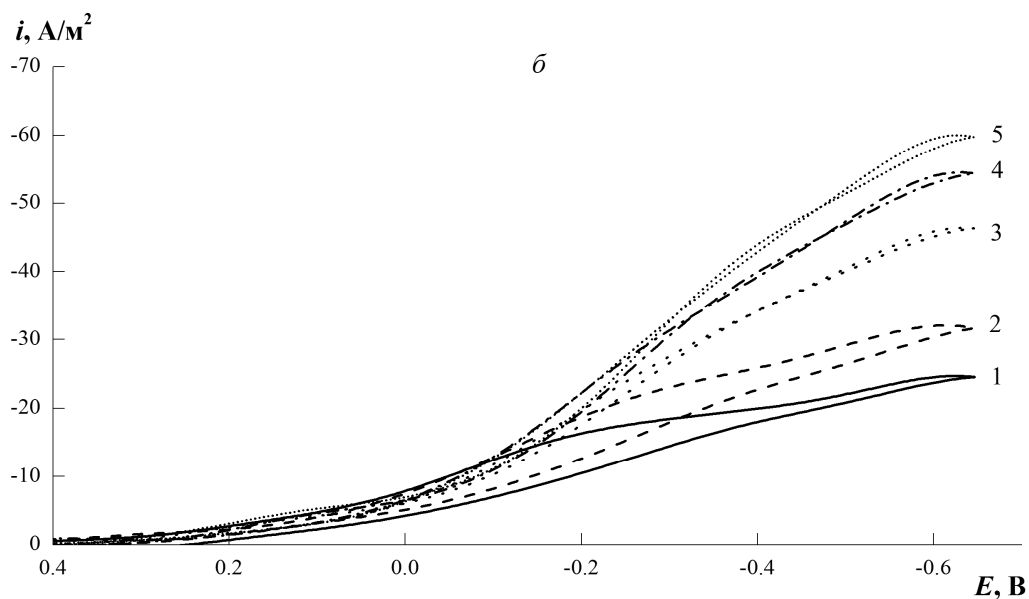
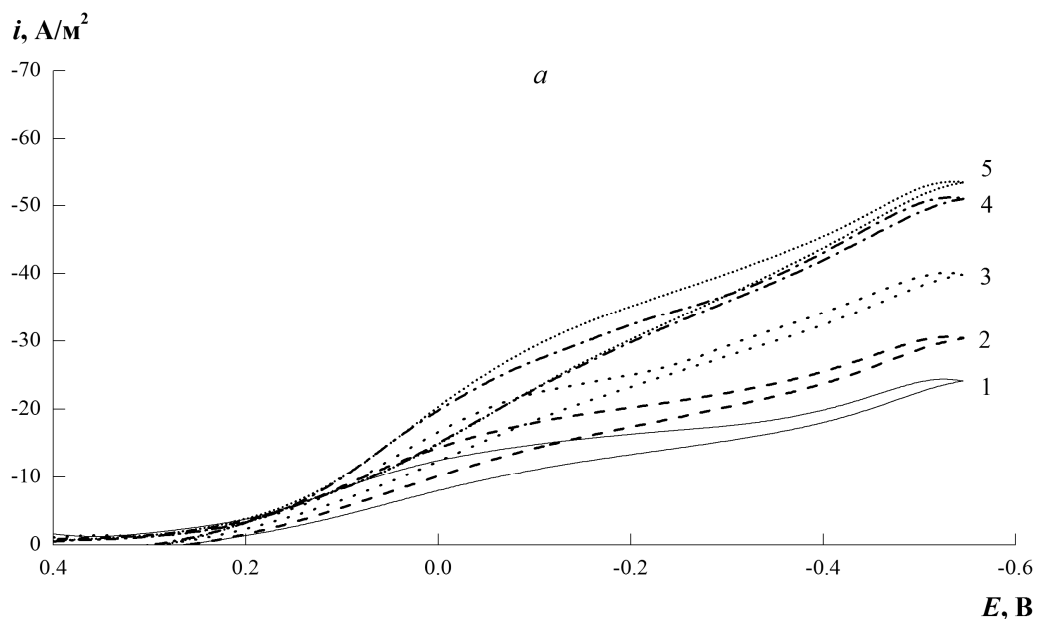
На рис. 5.10 представлены циклические вольтамперограммы электровосстановления кислорода на композитах  $Ag^0(Cu^0)/M\Phi-4CK/AУ$  в насыщенном кислородом 0.1 М сернокислом растворе. Потенциалы представлены по отношению к нормальному водородному электроду. Явно выделяется область потенциалов, в которой проявляются диффузионные токи. Плотности предельных диффузионных токов для серебросодержащих композитов составляют 24.6÷30.1  $A/m^2$ , для медьсодержащих – 23.5÷29.4  $A/m^2$  (табл. 5.4). Видна зависимость плотности предельного тока от природы восстановителя: в случае восстановления металла боргидридом натрия предельный диффузионный ток немного выше, чем при синтезе гидразином.

**Таблица 5.4.**

Значения плотности предельного диффузионного тока  $i_{lim}$  по кислороду на металл-ионообменных системах ( $\omega = 600$  об/мин,  $\nu = 0.002$  В/с).

Система	Восстановитель	$W$ , масс %	$-i_{lim}$ , $A/m^2$
$C_{комп}$	-	-	16.6±0.8
MΦ-4СК/АУ	-	-	16.7±0.8
$Ag_{комп}$	-	-	40.0±1.0 [426]
$Ag^0/M\Phi-4CK/AУ$	$N_2H_4$	0.25±0.09	25.9±1.3
$Ag^0/M\Phi-4CK/AУ$	$NaBH_4$	0.30±0.09	29.6±1.5
$Cu_{комп}$	-	-	30.4±1.2
$Cu^0/M\Phi-4CK/AУ$	$N_2H_4$	0.25±0.07	24.7±1.2
$Cu^0/M\Phi-4CK/AУ$	$NaBH_4$	0.24±0.07	28.0±1.4
$Ag^0/M\Phi-4CK/УМ-76$	$N_2H_4$	0.40±0.02	40.0±1.0 [426]





**Рис. 5.10.** Вольтамперные кривые восстановления кислорода из 0.1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на металл-ионообменных системах: *a* –  $\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$ ; *б* –  $\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$ . Восстановитель для металла –  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Скорость вращения электрода  $\omega$ , об./мин: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 600, 4 – 900, 5 – 1200. Скорость развертки потенциала 0.002 В/с.

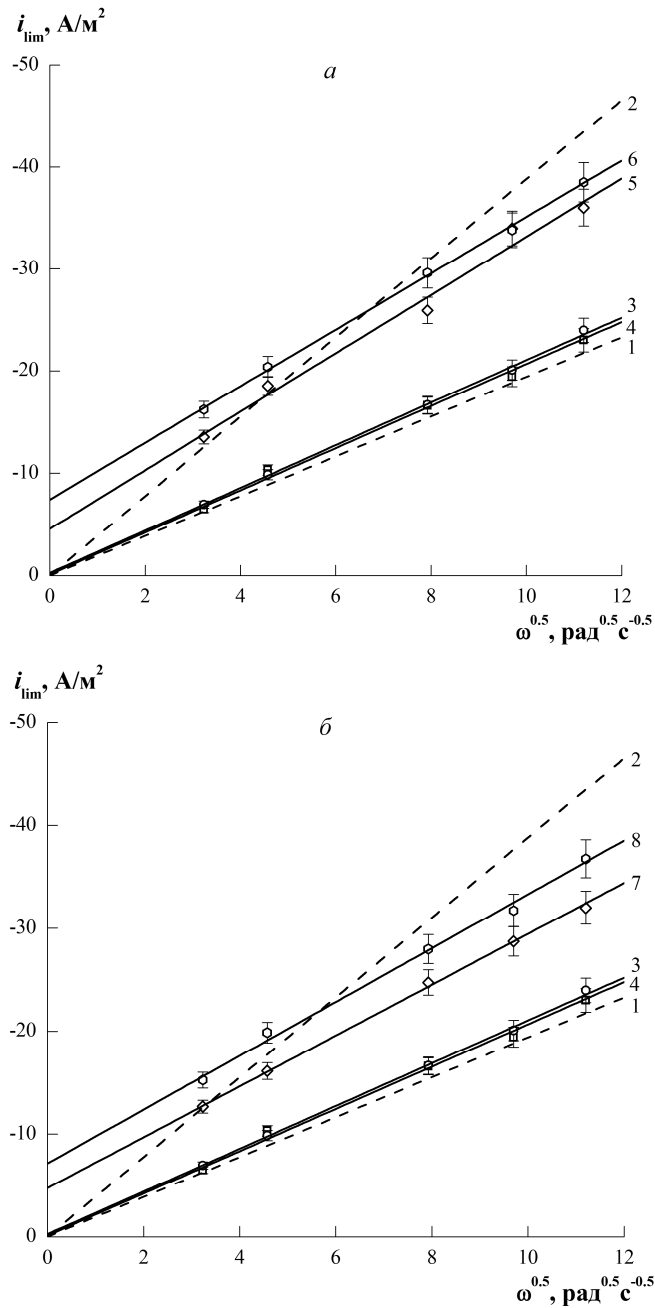
Электровосстановление кислорода, в основном, протекает на поверхности композитной пленки  $\text{Me}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$ , но реакция возможна и на поверхности компактного графитового электрода, на который нанесен композит, и в объеме самого композита. Ввиду близких скоростей и механизмов процесса на компактном графите и дисперсном активном угле, значения плотности предельного диффузионного тока для этих материалов очень близки (табл. 5.4). При переходе к металлсодержащим композитам плотность диффузионного тока увеличивается, что, скорее всего, свидетельствует о появлении новых каталитических центров электровосстановления кислорода.

На рис. 5.11 изображена зависимость предельной плотности тока электровосстановления кислорода  $i_{\text{lim}}$  от квадратного корня из скорости вращения электрода  $\omega = 100 \div 1200$  об/мин. Линейная зависимость  $i_{\text{lim}} - \omega^{0.5}$  экстраполируется в ноль. Следовательно, скорость электрохимического восстановления кислорода ограничена внешней диффузией и подчиняется уравнению Левича [163]:

$$i_{\text{lim}} = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2}, \quad (5.61)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии  $\text{O}_2$ ;  $\nu$  – вязкость раствора;  $\omega$  – скорость вращения электрода.

По уравнению (5.61) находили эффективное число электронов, которые участвовали в реакции электровосстановления кислорода (табл. 5.5). На металлсодержащих композитах наиболее вероятно участие порядка трех электронов, что свидетельствует о возможности двух путей реакции восстановления кислорода. Помимо механизма с участием двух электронов, свойственного углеродным материалам [427], добавляется ещё и четырехэлектронный, присущий компактным металлам [162, 182]. Повышение эффективного числа электронов, участвующих в электрохимической реакции, характерно и для композитов, состоящих из дисперсного серебра с мембраной МФ-4СК и технического углерода (сажи УМ-76) [426, 428]. На таких материалах вклад четырехэлектронного



**Рис. 5.11.** Предельная плотность тока  $i_{lim}$  восстановления кислорода в зависимости от скорости вращения электрода  $\omega$  для систем: *a* –  $\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$ ; *б* –  $\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$ . Кривые: 1 – теоретический двухэлектронный механизм; 2 – теоретический четырехэлектронный механизм; 3 – компактный графитовый электрод; 4 – МФ-4СК/АУ; 5 –  $\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$  (восстановитель  $\text{N}_2\text{H}_4$ ); 6 –  $\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$  (восстановитель –  $\text{NaBH}_4$ ); 7 –  $\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$  (восстановитель –  $\text{N}_2\text{H}_4$ ); 8 –  $\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$  (восстановитель –  $\text{NaBH}_4$ ).

механизма реакции намного больше, так как удельная площадь поверхности сажи на порядок меньше поверхности активного угля (табл. 5.5). Но при большой массовой доле углеродного компонента происходит нарушение механических свойств композитов, содержащих технический углерод.

**Таблица 5.5.**

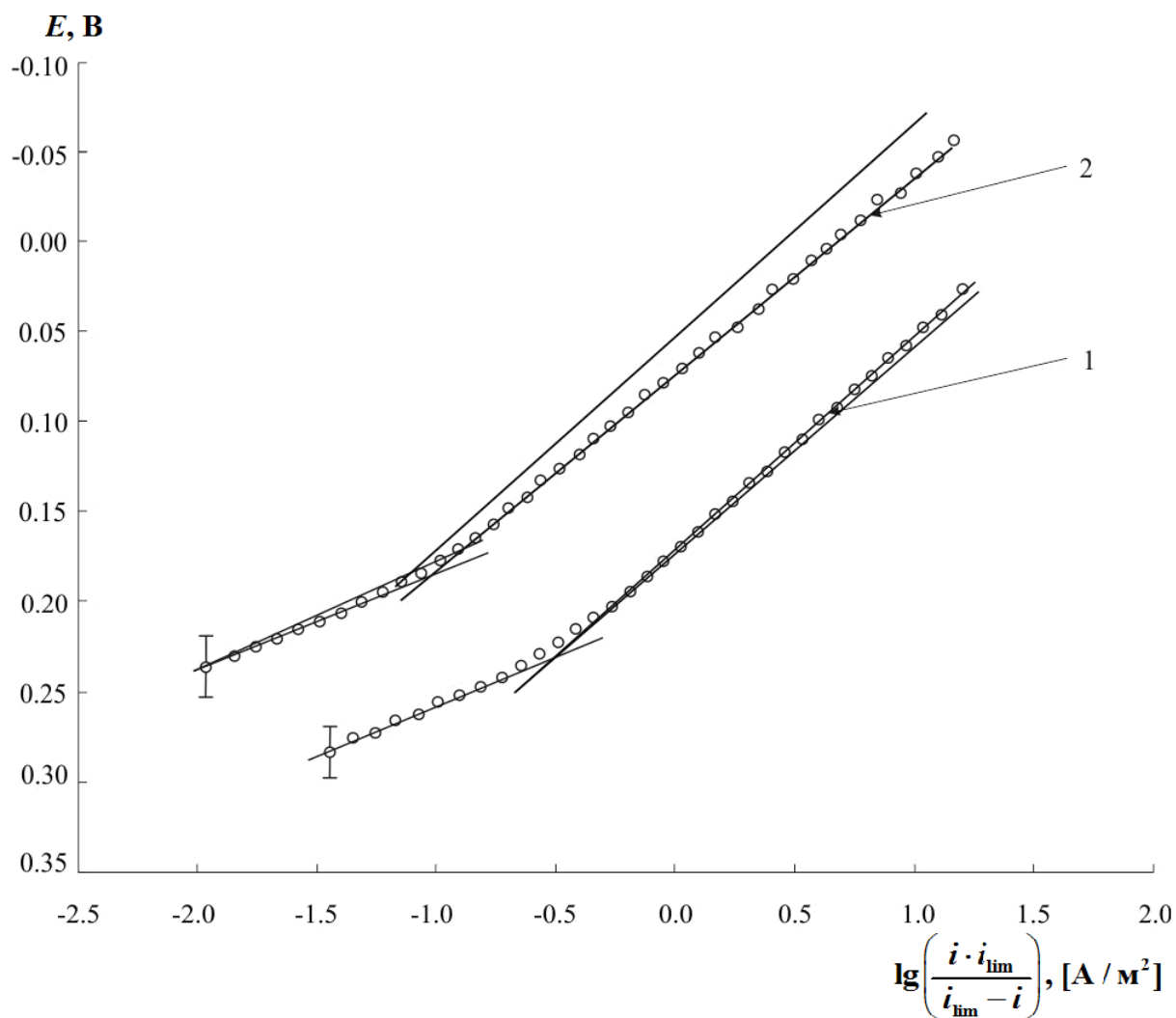
Величины тафелевских наклонов  $b$  и числа электронов  $z$  при электровосстановлении кислорода в 0.1 М растворе  $H_2SO_4$  для систем  $Me^0/MФ-4СК/АУ$ .

Система	Восстановитель	$b$ , В	$z$
$C_{КОМП}$	-	$0.137 \pm 0.011$	$2.1 \pm 0.1$
$Ag_{КОМП}$	-	$0.112 \pm 0.008$	$3.7 \pm 0.1$ [426]
$Cu_{КОМП}$	-	$0.139 \pm 0.012$	$3.8 \pm 0.3$
МФ-4СК/АУ	-	$0.058 \pm 0.006$ $0.103 \pm 0.009$	$2.2 \pm 0.1$
$Ag^0/MФ-4СК/АУ$	$N_2H_4$	$0.057 \pm 0.007$ $0.131 \pm 0.013$	$2.9 \pm 0.2$
$Ag^0/MФ-4СК/АУ$	$NaBH_4$	$0.057 \pm 0.005$ $0.127 \pm 0.010$	$2.8 \pm 0.2$
$Cu^0/MФ-4СК/АУ$	$N_2H_4$	$0.060 \pm 0.005$ $0.120 \pm 0.013$	$2.5 \pm 0.2$
$Cu^0/MФ-4СК/АУ$	$NaBH_4$	$0.073 \pm 0.009$ $0.131 \pm 0.015$	$2.4 \pm 0.2$
$Ag^0/MФ-4СК/УМ-76$	$N_2H_4$	$0.057 \pm 0.008$ $0.121 \pm 0.014$	$3.7 \pm 0.1$ [426]

На поляризационных кривых, построенных в исправленных тафелевских координатах  $\lg\left(\frac{i \cdot i_{lim}}{i_{lim} - i}\right) - E$  (рис. 5.12) в области  $0.2 \div 0.0$  В, выявлены два наклона, составившие  $0.057 \div 0.073$  и  $0.103 \div 0.131$  В. Первый наклон предположительно связан со стадией адсорбции кислорода [427], а второй наклон (близкий к 0.118 В) соответствует механизму замедленного присоединения первого электрона к молекуле кислорода [163] по уравнению



Отсутствие экстраполяции зависимости плотности предельного тока восстановления кислорода  $i_{lim}$  от корня квадратного из скорости вращения



**Рис. 5.12.** Тафелевские участки вольтамперной кривой восстановления кислорода для систем: 1 – Ag<sup>0</sup>/МФ-4СК/АУ; 2 – Cu<sup>0</sup>/МФ-4СК/АУ. Восстановитель металлов – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Электролит - 0.1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Скорость вращения электрода 600 об/мин, скорость развертки потенциала 0.002 В/с. I – стадия адсорбции, II – стадия переноса заряда. Сплошные линии без точек – теоретически рассчитанные.

электрода  $\omega$  в начало координат (рис. 5.11) говорит о наличии на композитах  $\text{Me}^0/\text{МФ-4СК}/\text{АУ}$  других стадий, помимо внешней диффузии.

### Ток обмена кислородной реакции

Воспользуемся критериальными координатами Коутецкого-Левича [264]

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{ext}}|} + \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{film}}|} + \frac{1}{|i_k|} = \frac{1}{0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{film}}|} + \frac{1}{|i_o| \exp\left(-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)}, \quad (5.63)$$

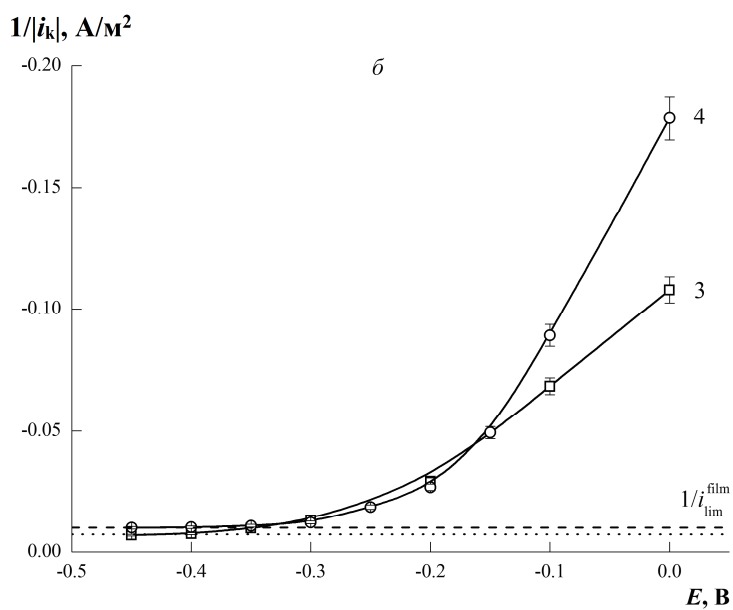
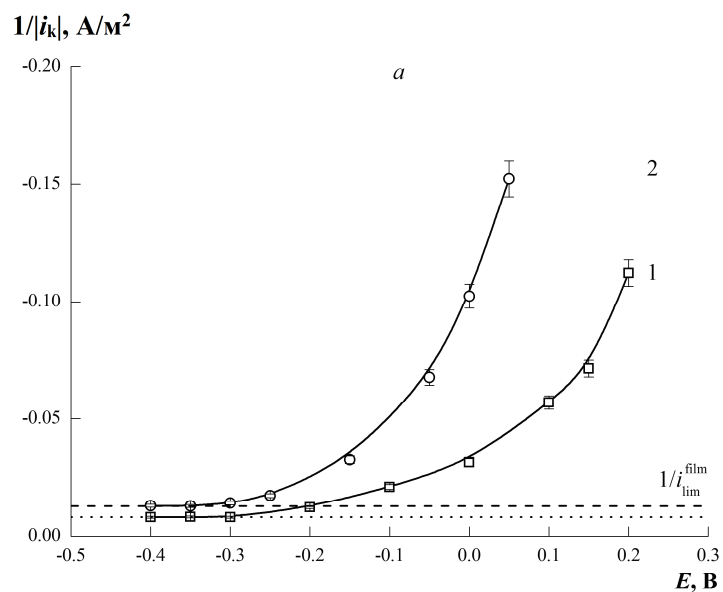
где  $i$  – плотность тока,  $i_{\text{lim}}^{\text{ext}}$  – предельный внешнедиффузионный ток по кислороду,  $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$  – предельный внутридиффузионный по кислороду ток,  $i_k$  – кинетический ток,  $i_o$  – плотность тока обмена по кислороду,  $\alpha$  – коэффициент переноса заряда,  $\eta$  – перенапряжение.

На рис. 5.13 изображена зависимость  $1/|i_k| - E$ , по которой можно найти предельный диффузионный ток в пленке  $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$ . Тафельский наклон и плотность тока обмена определяются, используя следующее уравнение [264, 429]

$$\eta = E - E_p = -b \left[ \ln \left| \frac{i_k}{(i_{\text{lim}}^{\text{film}} - i_k)} \right| + \ln \left| \frac{i_{\text{lim}}^{\text{film}}}{i_o} \right| \right]. \quad (5.64)$$

Построив зависимость  $\ln \left| i_k / (i_{\text{lim}}^{\text{film}} - i_k) \right|$  от перенапряжения, получили линейный график с углом наклона равным  $-1/b$ . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствовал  $-\ln \left| i_{\text{lim}}^{\text{film}} / i_o \right|$ . Далее были вычислены  $b$  и  $i_o$ . Плотность тока обмена была рассчитана как на видимую, так и на электрохимически активную площадь поверхности электрода (табл. 5.6). Вклад внутренней диффузии в процесс восстановления кислорода отражается в величине плотности предельного тока в пленке.

Плотность тока обмена (табл. 5.6), рассчитанная на электрохимически активную площадь поверхности композита, имеет одинаковый порядок со значениями, характерными для каталитически активных материалов. Каталитический эффект при электровосстановлении кислорода связан с



**Рис. 5.13.** Обратная величина плотности кинетического тока  $1/|i_k|$  восстановления кислорода при различных потенциалах на системах металл-ионообменник-углерод: 1 –  $Ag^0/МФ-4СК/АУ$  (восстановитель  $N_2H_4$ ); 2 –  $Ag^0/МФ-4СК/АУ$  (восстановитель  $NaBH_4$ ); 3 –  $Cu^0/МФ-4СК/АУ$  (восстановитель  $N_2H_4$ ); 4 –  $Cu^0/МФ-4СК/АУ$  (восстановитель  $NaBH_4$ ).

присутствием в полученных материалах малой доли дисперсных металлических наночастиц.

Установлено, что плотность тока обмена на серебросодержащих композитах в 1.5÷2 раза выше, чем на медьсодержащих (табл. 5.6). По-видимому, это вызвано особенностями формирования частиц металла в матрице, различием скоростей реакций на межфазных границах и большой скоростью саморастворения меди при катодной поляризации [417].

**Таблица 5.6.**

Ток обмена  $i_0$  по кислороду на исследуемых нанокompозитных материалах. Плотность предельного внутридиффузионного тока в тонкопленочном слое  $i_{lim}^{film}$ , геометрическая площадь поверхности  $S_{геом}$  и электрохимически активная площадь катализатора  $S_{за}$ .

Материал	Восстановитель	$S_{геом} \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$S_{за} \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$-i_{lim}^{film}, \text{ В}$ расчете на $S_{геом},$ $\text{ А/м}^2$	$-i_{lim}^{film}, \text{ В}$ расчете на $S_{за},$ $\text{ А/м}^2$	$i_0 \text{ В}$ расчете на $S_{геом},$ $\text{ А/м}^2$	$i_0 \text{ В}$ расчете на $S_{за},$ $\text{ А/м}^2$
Ag <sup>0</sup> /МФ-4СК/АУ	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.283	21.5 ±3.8	147.1	1.9	0.83·10 <sup>-4</sup>	1.08·10 <sup>-6</sup>
Ag <sup>0</sup> /МФ-4СК/АУ	NaBH <sub>4</sub>	0.283	23.0 ±4.1	76.9	0.9	1.63·10 <sup>-4</sup>	1.99·10 <sup>-6</sup>
Cu <sup>0</sup> /МФ-4СК/АУ	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.283	6.7 ±1.1	142.9	6.0	2.28·10 <sup>-6</sup>	0.95·10 <sup>-7</sup>
Cu <sup>0</sup> /МФ-4СК/АУ	NaBH <sub>4</sub>	0.283	6.8 ±1.3	97.1	4.0	2.50·10 <sup>-6</sup>	1.01·10 <sup>-7</sup>
Ag <sup>0</sup> /МФ-4СК/УМ-76 [426]	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.155	13.0	179.0	-	2.33·10 <sup>-5</sup>	2.80·10 <sup>-7</sup>
Pt <sup>0</sup> /PAni [429]	-	0.071	0.6	23.0	-	3.84·10 <sup>-5</sup>	3.84·10 <sup>-6</sup>
20Au <sup>0</sup> /C [42]	NaBH <sub>4</sub>	0.20	-	-	-	1.40·10 <sup>-6</sup>	9.00·10 <sup>-8</sup>
Pt <sub>комп</sub> [429]	-	0.071	0.1	-	-	5.40·10 <sup>-5</sup>	3.90·10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>комп</sub> [432]	-	-	-	-	-	6.00·10 <sup>-8</sup>	6.00·10 <sup>-8</sup>

Таким образом, в работе химически был синтезирован нанокompозит металл-ионообменная мембрана МФ-4СК-активный уголь с малой долей допированного металла (0.3%). При переходе от компактного графитового



электрода к пленочному металлсодержащему композитному электроду показано увеличение эффективного числа электронов, участвующих в процессе электровосстановления кислорода. Рассчитанное значение плотности предельного диффузионного тока в композитной пленке свидетельствует не только о внешедиффузионных ограничениях, но и вкладе стадии внутренней диффузии. Высокие значения плотности тока обмена, рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности НК, имеют близкий порядок с благородными металлами, что говорит о каталитической активности синтезированных композитов.

### 5.2.2. Стадия внешней диффузии [397, 417, 418]

#### Методика эксперимента [397, 417, 418]

Реакцию восстановления кислорода изучали на катодно поляризуемых зернах и зернистых слоях серебро- и медьсодержащих композитов на основе полимерного макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100С (размер пор 5-100 нм, зерна – 1.0÷1.2 мм). Металлы в матрице восстанавливали по методикам, изложенным в главе 2. В табл 5.7 приведены составы растворов ионообменного насыщения, прекурсора и восстановителей.

**Таблица 5.7.**

Составы растворов для насыщения ионами металла, образования прекурсора и восстановления металла в ионообменнике КУ-23 в исходной  $H^+$ -форме.

Металл	Раствор ионообменного насыщения	Раствор для осаждения прекурсора	Раствор восстановителя
Ag	0.187 М AgNO <sub>3</sub>	1.6 М KCl	0.185 М N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 М NaOH
Ag	0.187 М AgNO <sub>3</sub>	—	0.08 М NaBH <sub>4</sub> + 1.05 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO <sub>4</sub>	—	0.375 М Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.675 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO <sub>4</sub>	—	0.08 М NaBH <sub>4</sub> + 1.05 М NaOH

Для электрохимических исследований синтезированы композиты с 7 и 10 посадками серебра и меди соответственно на основании полученных ранее данных о перколяции электронной проводимости [113, 430]. Исследования проводились на единичном зерне НК, монослое зерен толщиной  $7 \cdot 10^{-4}$  м и тонком зернистом слое толщиной в  $1 \cdot 10^{-2}$  м.

Единичные зерна нанокompозита исследовали с помощью вращающегося дискового электрода оригинальной конструкции, схема его продольного сечения изображена на рис. 5.14 [418]. Набухшее зерно (гранулу) нанокompозита (4) помещали в специальное отверстие в пластиковом корпусе (1), размер которого немного больше диаметра зерна ( $\sim 1$  мм). Для создания электрического контакта между платиновым токоподводом (2) и исследуемой гранулой нанокompозита находился токопроводящий адгезив (3). Не контактирующая с зерном НК область электрода была покрыта химически инертным лаком, чтобы не допустить затекание раствора. В качестве вспомогательного и электрода сравнения были использованы графитовый и хлоридсеребряный электроды соответственно. Помимо этого, исследования проводили на компактном вращающемся медном электроде (марка меди М0).

Эксперимент вели в термостатируемой трехэлектродной ячейке, которая содержала  $150 \text{ см}^3$  0.1 М рабочего раствора, насыщенного кислородом (давление 1 атм., температура  $20^\circ \text{C}$ ). Применяли потенциостатический метод поляризации. Поляризацию проводили в среде, предварительно насыщенной молекулярным кислородом в течение 1 часа, с помощью потенциостата Elins P-8 с компьютерным управлением.

Второй вариант ячейки содержал токоподвод в виде медной сетки сечением  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ , расположенной в основании катодного отделения, на которую помещался монослой зерен.

В работе особое значение придавалось предварительной подготовке токоподвода и нанокompозита. Известно [271], что исходное состояние медных центров значительно влияет на величину предельного тока

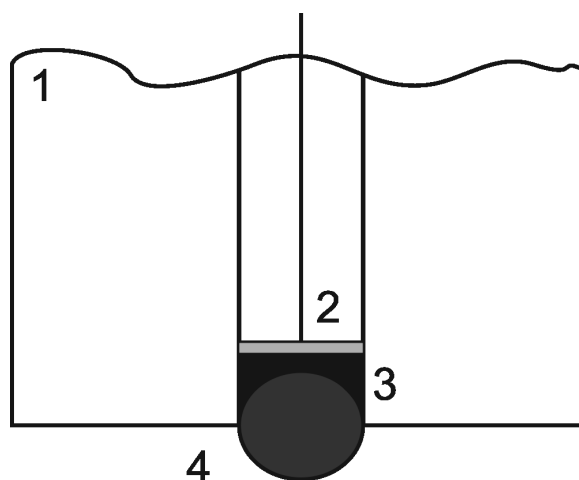
восстановления кислорода. После электрохимической активации монозернистого слоя в потенциостатическом режиме при потенциале - 0.8 В в течение 8 часов предельный ток восстановления кислорода возрастал, достигал своего максимума, становясь воспроизводимым.

На тонком зернистом слое высотой  $1 \cdot 10^{-2}$  м исследования проводили в той же ячейке с вертикальным проволочным медным токоподводом, проходящим по центру слоя. Перед снятием каждой поляризационной кривой проводили предварительную активацию (гальваностатическая поляризация при силе тока  $I = 1 \cdot 10^{-3}$  А до потенциала  $E = - 1.0$  В) в непроточном исследуемом растворе. Снятие поляризационных кривых осуществляли в проточном, постоянно обновляющемся 0.04 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с определенной концентрацией растворенного кислорода. Поляризационные кривые снимались сразу же после активации обратным ходом, чтобы металлический компонент композита как можно меньше окислялся. Использовали гальваностатический метод. Выдержка при каждом значении заданного тока составляла 5 мин. Из серии кривых выбирали такие, на которых предельный ток был максимален, то есть наименее осложнен присутствием оксидов.

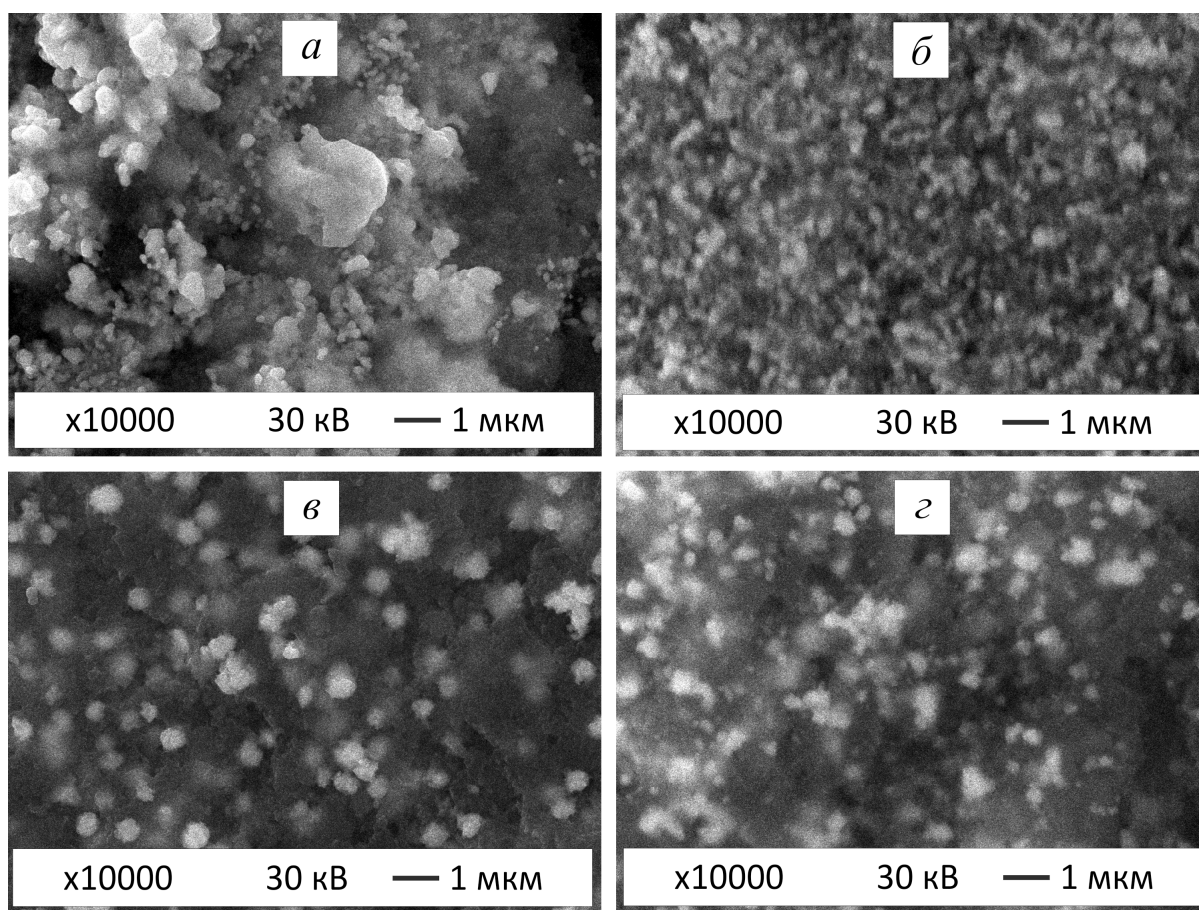
### **Характеристика зерна нанокompозита [418]**

В табл. 5.8 представлены значения емкости полученных нанокompозитов по металлу и размер частиц. В ходе микроскопического исследования (рис. 5.15) обнаружено, что частицы металла внутри матрицы имеют глобулярную форму различного радиуса. Полученное при обработке СЭМ-микрофотографий распределение по диаметру частиц (рис. 5.16), показывает, что величина среднего размера кристаллов металла составляет порядка сотен нанометров.

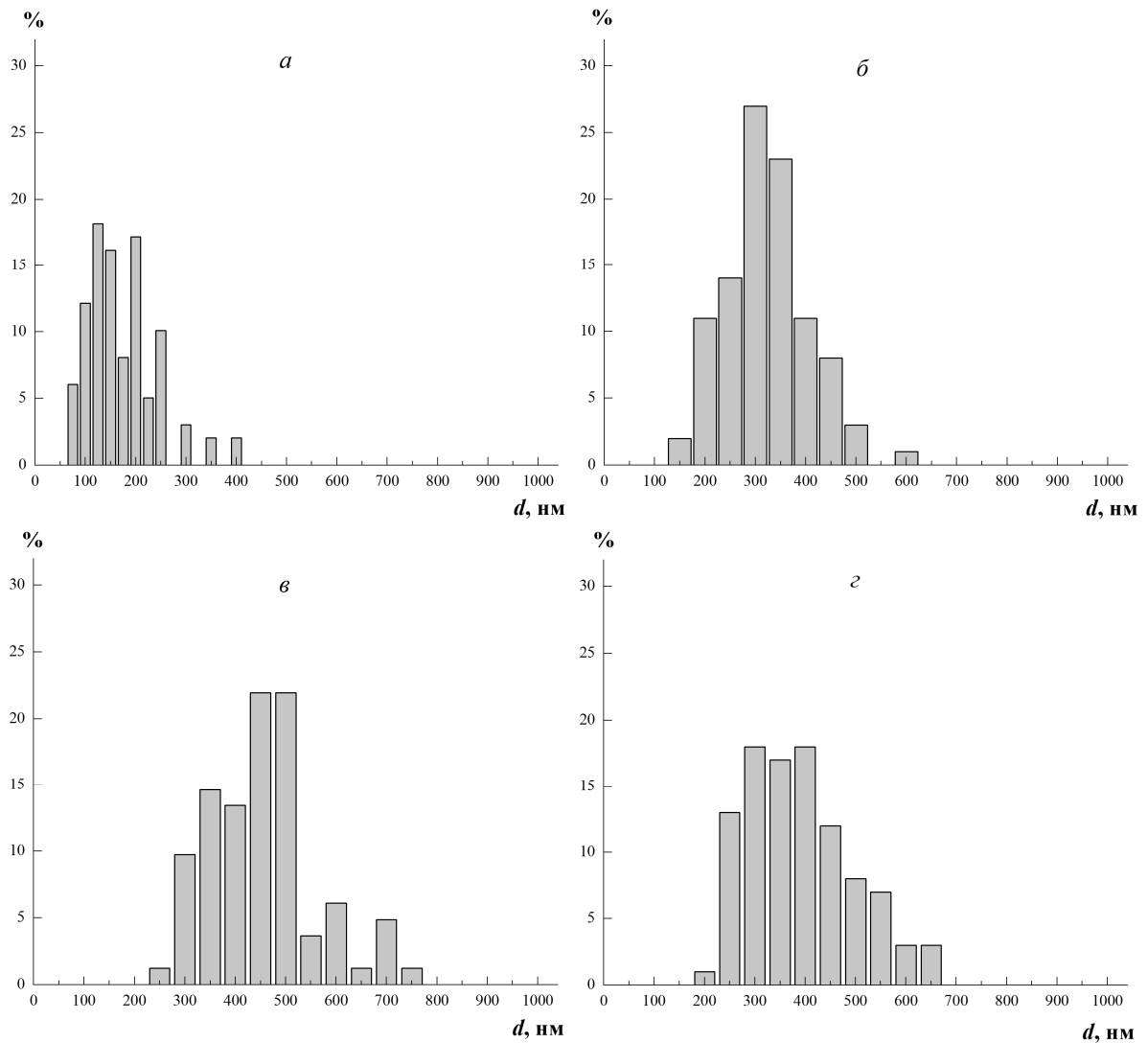
При сравнении данных СЭМ и РФА выявлено, что микроскопически обнаруженные агломераты состоят из базовых структур размером  $\sim 10$  нм,



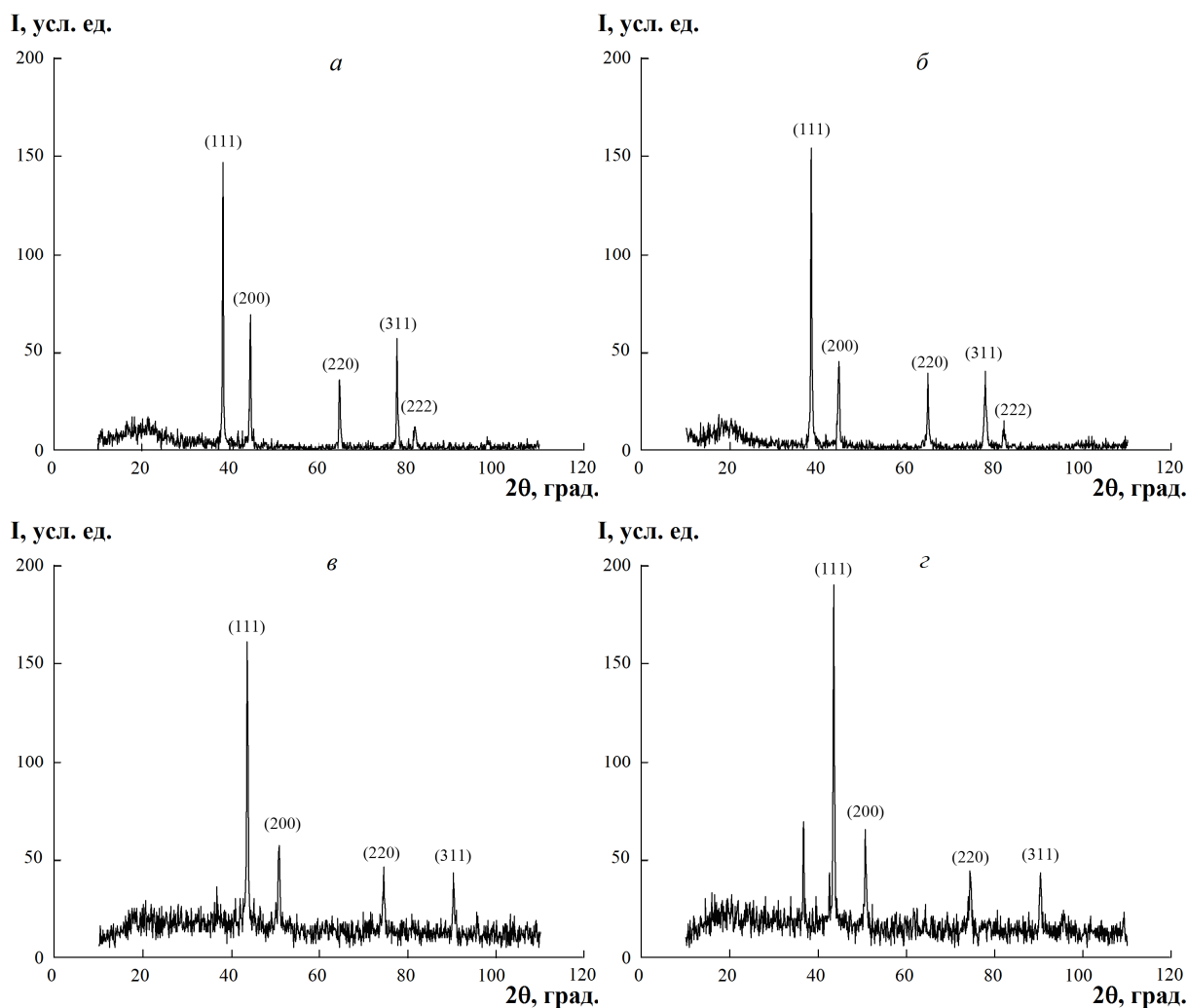
**Рис. 5.14.** Схема вращающегося дискового электрода с зерном ионообменника КУ-23: 1 – пластиковый корпус электрода, 2 – платиновый токоподвод, 3 – токопроводящий адгезив, 4 – зерно НК.



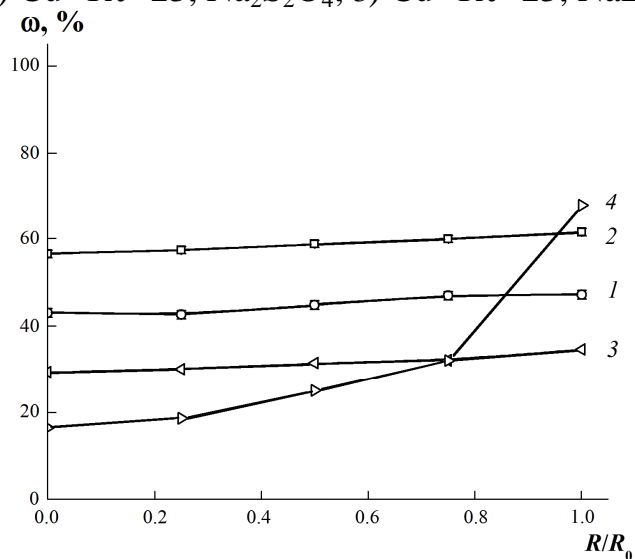
**Рис. 5.15.** Микрофотографии срезов зерен металлсодержащих нанокompозитов, полученных различными восстановителями: а)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; в)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; г)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$  (приповерхностный слой).



**Рис. 5.16.** Распределение частиц металлов по размерам, найденное микроскопически методом СЭМ на срезах зерен нанокomпозитов, синтезированных с помощью: а)  $Ag^0 \cdot KY-23, N_2H_4 \cdot H_2O$ ; б)  $Ag^0 \cdot KY-23, NaBH_4$ ; в)  $Cu^0 \cdot KY-23, Na_2S_2O_4$ ; г)  $Cu^0 \cdot KY-23, NaBH_4$  (приповерхностный слой). Проанализировано 100 зерен НК.



**Рис. 5.17.** Рентгеновские дифрактограммы для металлсодержащих НК, полученных различными восстановителями: *a*)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; *б*)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; *в*)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; *г*)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$ .



**Рис. 5.18.** Распределение металла вдоль радиальной координаты зерна полученное методом ЭДА для металлсодержащих НК, синтезированных различными восстановителями: *a*)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; *б*)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; *в*)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; *г*)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ ,  $\text{NaBH}_4$ .

что дает основание классифицировать их как наноразмерные системы [431]. Следует также отметить, что на рентгенограммах (рис. 5.17) найден пик, отвечающий линии (111) оксида меди (I).

При химическом осаждении металла в ионообменную матрицу, он в основном осаждается на поверхности зерна, и его содержание несколько уменьшается в глубине. На рис. 5.18 представлено распределение частиц металла вдоль радиальной координаты, полученное методом ЭДА.

**Таблица 5.8.**

Физико-химические характеристики нанокompозитов  $Ag^0 \cdot KY-23$  и  $Cu^0 \cdot KY-23$ . Ионообменная емкость по противоионам водорода  $\varepsilon_{H^+} = 1.25$  мэкв/см<sup>3</sup>.

Нанокompозит	Восстановитель металла	Емкость по металлу $\varepsilon_{Me^0}$ , мэкв/см <sup>3</sup>	Средний размер частиц металла $d$ , нм	
			СЭМ	РФА
$Ag^0 \cdot KY-23$	$N_2H_4 \cdot H_2O$	$4.9 \pm 0.1$	$150 \pm 50$	104
$Ag^0 \cdot KY-23$	$NaBH_4$	$5.2 \pm 0.2$	$300 \pm 100$	63
$Cu^0 \cdot KY-23$	$Na_2S_2O_4$	$9.5 \pm 0.1$	$400 \pm 100$	62
$Cu^0 \cdot KY-23$	$NaBH_4$	$9.0 \pm 0.2$	$400 \pm 150$	55

Некоторую особенность как восстановитель проявляет борогидрид натрия. При его использовании медь осаждается главным образом в приповерхностном слое, а в глубине гранулы ее содержание уменьшается почти в 3 раза. Это, по-видимому, вызвано высокой скоростью реакции восстановления  $Cu^{2+}$  с активным выделением газообразного водорода, что препятствует диффузии восстановителя внутрь зерна. При восстановлении катионов  $Ag^+$  этот процесс характеризуется меньшей скоростью.

### Предельный ток на единичной грануле нанокompозита [418]

На рис. 5.19 приведены хроноамперограммы восстановления кислорода на единичном зерне медьсодержащего нанокompозита в нейтральном растворе с естественной аэрацией при разном заданном смещении

потенциала от бестокового значения в катодную область. Половина поверхности зерна является рабочей. Плотность тока вычислена на геометрическую поверхность. Показано, что в широкой области смещения потенциала от бестокового значения  $\Delta E$  кинетические кривые катодной поляризации имеют одинаковый ход. Резкое падение тока в начальный момент, а затем довольно быстрый выход на стационарный режим свидетельствуют о лимитировании процесса внешней диффузией кислорода к поверхности зерна нанокompозита на протяжении практически всего периода поляризации. Следовательно, внутренние процессы, связанные с взаимодействием наночастиц меди с кислородом, в этих условиях поляризации не являются значимыми. На рис. 5.20 представлена зависимость плотности стационарного тока  $i$  от величины смещения заданного потенциала  $\Delta E$ . Отмечено четкое проявление области предельного тока, плато на кривой при  $\Delta E = -0.2 \div -0.4$  В дает значение предельного тока, равное  $0.65 \pm 0.05$  А/м<sup>2</sup>.

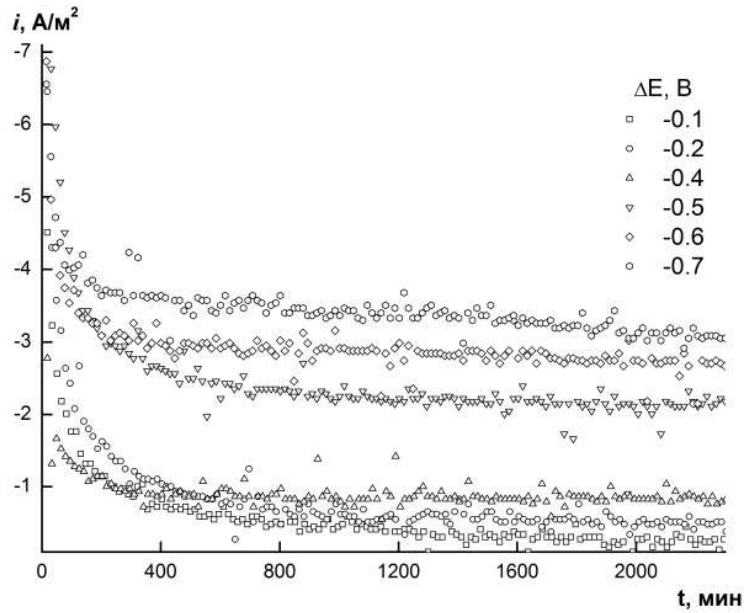
В случае внешнедиффузионных ограничений при восстановлении кислорода плотность предельного диффузионного тока описывается уравнением [273]

$$i_{lim} = \frac{zFDc_o}{\delta'}, \quad (5.65)$$

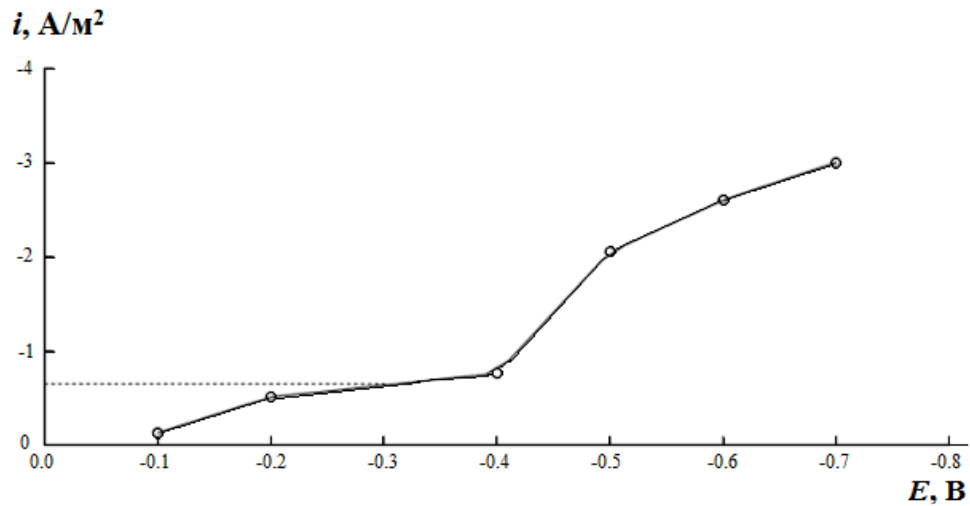
в котором  $\delta' = \delta(1 + \delta/R_0)^{-1}$  – эффективная толщина диффузионного слоя, учитывающая кривизну поверхности,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Проведем расчет толщины диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента по уравнению (5.65) для сопоставления известных и полученных на единичном зерне НК данных. Коэффициент диффузии кислорода в воде при 20 °С равен  $D = 1.97 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с [406], концентрация растворенного кислорода  $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-4}$  М. Найденная по плотности предельного тока  $\delta' = 2.8 \cdot 10^{-4}$  м имеет такой же порядок, что и толщина диффузионной зоны для растворов с естественной конвекцией  $(5 \div 10) \cdot 10^{-4}$  м





**Рис. 5.19.** Хроноамперограммы электровосстановления молекулярного кислорода на зерне НК  $\text{Cu}^0 \cdot \text{KY-23}(\text{Na}^+)$  с объемным распределением меди в растворе  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (емкость по меди  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10 \text{ мэкв/см}^3$ , радиус зерна  $R_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ , концентрация растворенного кислорода  $c_0 = 7.7 \text{ мг/л}$ , смещение потенциала электрода  $\Delta E = E_i - E_{i=0}$ ,  $E_{i=0} = 0.065 \text{ В}$ ).



**Рис. 5.20.** Зависимость стационарного тока  $i$  от величины смещения потенциала  $\Delta E$ .

[432]. Практически вся поверхность зерна НК занята частицами меди и используется для обеспечения максимальной скорости восстановления кислорода.

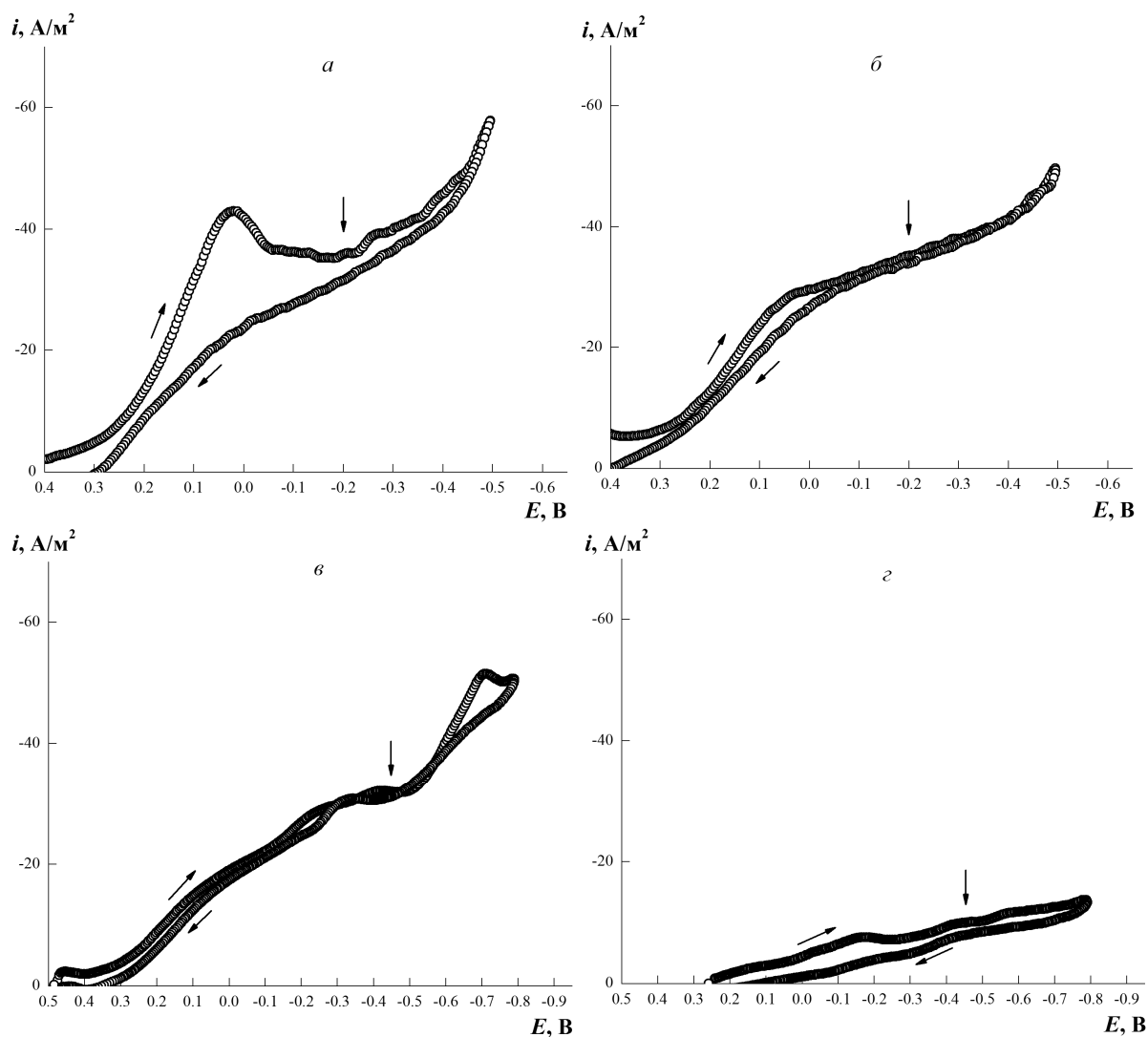
Далее получена серия циклических вольтамперометрических (рис. 5.21 и 5.22) и хроноамперометрических (рис. 5.23) кривых электровосстановления кислорода в различных растворах на серебро- и медьсодержащих композитах в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах на вращающемся дисковом электроде. На рис. 5.24 приведены циклические потенциодинамические кривые электровосстановления кислорода на компактном медном электроде в 0.1 М водном растворе серной кислоты.

Потенциодинамические кривые (рис. 5.21 и 5.22) состоят из двух участков: при низких поляризациях обнаруживается участок замедленного переноса заряда, при более значительных поляризациях – участок замедленного диффузионного переноса кислорода. Диффузионная область в дальнейшем была использована для задания потенциала, соответствующего области предельного диффузионного тока. Хроноамперограммы (рис. 5.23) выявили отсутствие заметных фазовых превращений в зерне НК и позволили определить предельный ток, численные значения габаритной плотности которого даны в табл. 5.9.

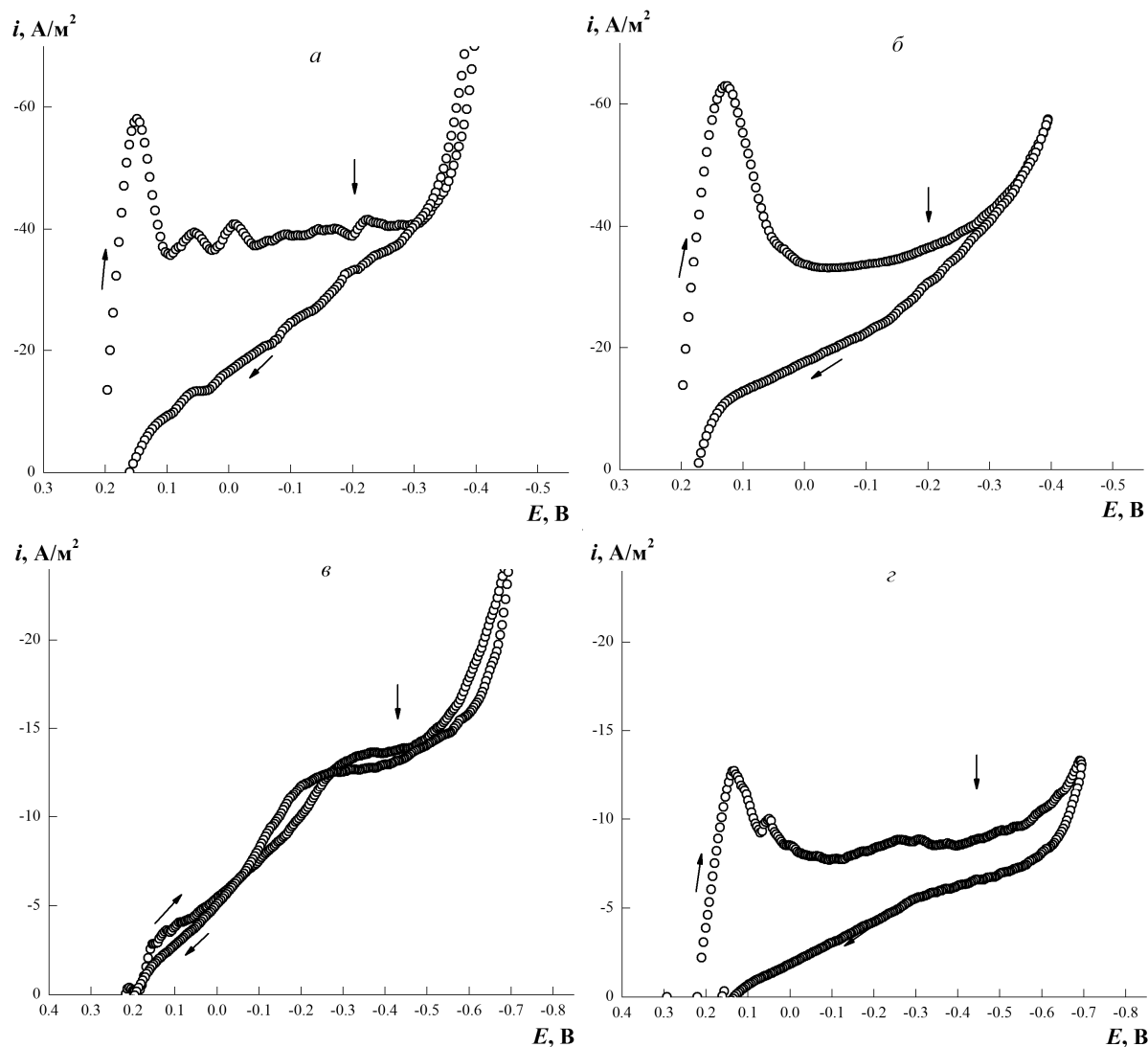
**Таблица 5.9.**

Плотность предельного тока  $i_{lim}$  электровосстановления кислорода на нанокompозитах  $Ag^0 \cdot KY-23$  и  $Cu^0 \cdot KY-23$  в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формах в 0.1 М растворах  $H_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  соответственно ионным формам. Скорость вращения электрода  $\omega = 600 \text{ c}^{-1}$ .

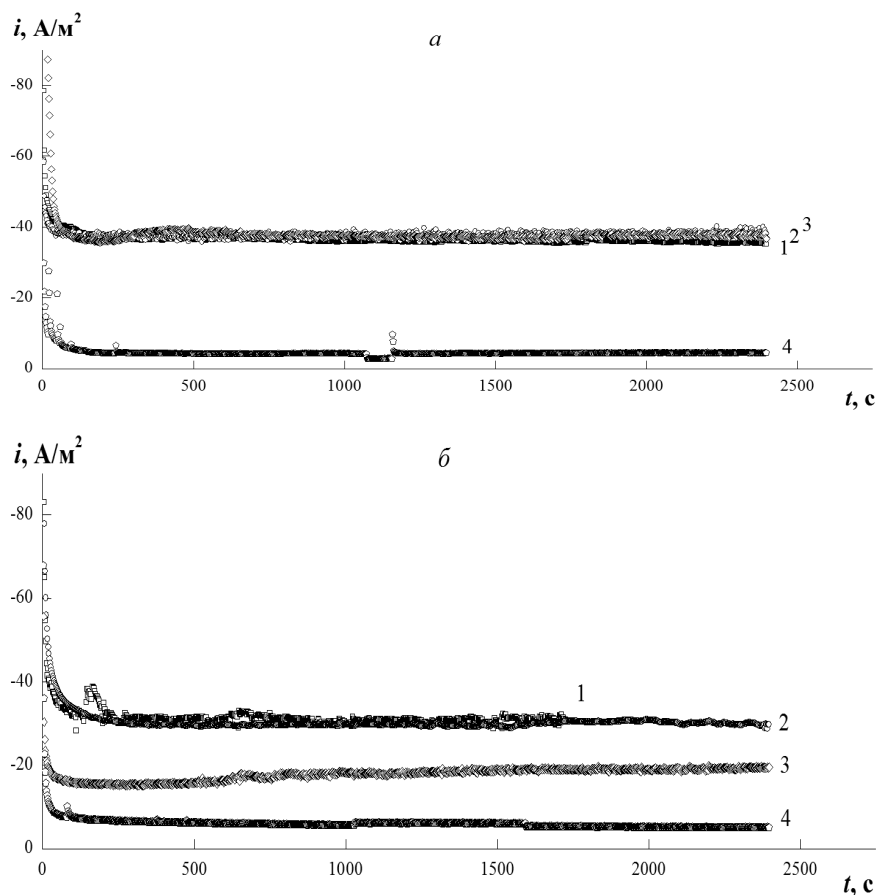
Восстановитель/ Ионная форма	Плотность предельного тока $-i_{lim}$ , А/м <sup>2</sup>			
	$Ag^0 \cdot KY-23$		$Cu^0 \cdot KY-23$	
	$H^+$	$Na^+$	$H^+$	$Na^+$
$N_2H_4 \cdot H_2O$	35.4	37.5	-	-
$Na_2S_2O_4$	-	-	31.2	19.3
$NaBH_4$	38.5	10.2	30.1	10.5



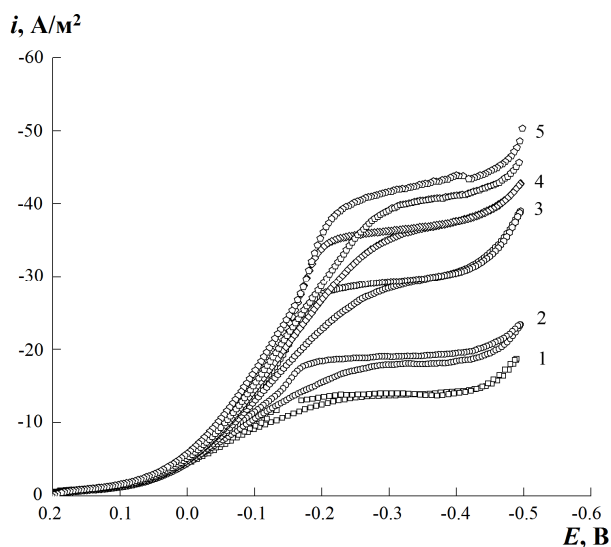
**Рис. 5.21.** Циклические вольтамперометрические кривые восстановления кислорода на зернах серебросодержащих НК, синтезированных восстановителями: а)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; в)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ . Растворы: а, б – 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в, г – 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (скорость развертки потенциала  $\nu = 0.002$  В/с, скорость вращения электрода  $\omega = 600$  об/мин). Вертикальными стрелками показаны потенциалы для хроноамперограмм.



**Рис. 5.22.** Циклические вольтамперометрические кривые восстановления кислорода на зернах медьсодержащего НК, синтезированных восстановителями: *а)*  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; *б)*  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; *в)*  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; *г)*  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ . Растворы: *а, б* – 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; *в, г* – 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Скорость развертки потенциала  $\nu = 0.002$  В/с, скорость вращения электрода  $\omega = 600$  об/мин. Вертикальными стрелками показаны потенциалы для хроноамперограмм.



**Рис. 5.23.** Хроноамперограммы восстановления кислорода на зернах серебросодержащих НК (*a*), синтезированных различными восстановителями: 1)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; 3)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4)  $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; медьсодержащих НК (*б*): 1)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; 2)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ ; 3)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; 4)  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{NaBH}_4$ . Скорость развертки потенциала  $\nu = 0.002$  В/с, скорость вращения электрода  $\omega = 600$  об./мин.



**Рис. 5.24.** Циклические вольтамперометрические кривые восстановления кислорода на компактном медном электроде в растворе  $0.1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при разных скоростях вращения  $\omega$ , об./мин: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 600, 4 – 900, 5 – 1200. Скорость развертки потенциала  $\nu = 0.002$  В/с.

Для большинства нанокompозитов (особенно в  $H^+$ -форме) предельные токи лежат в интервале  $-(30.1 \div 38.5) \text{ A/m}^2$ . Более высокие значения характерны для серебросодержащих нанокompозитов. Более низкие значения порядка  $-(10.2 \div 19.3) \text{ A/m}^2$  характерны для НК в  $Na^+$ -форме. Известно [433], что величина предельного тока в среде, содержащей кислород, на компактных электродах зависит от его скорости диффузии из объема электролита к поверхности электрода. При заданных условиях эксперимента на потенциодинамических кривых электровосстановления кислорода, снятых на компактном медном электроде, четко видно плато предельного тока, зависящее от скорости вращения, что указывает на внешнедиффузионную природу предельного тока (рис. 5.24). Нанокompозитные электроды пористые электроды с распределенными по объему дисперсными металлическими частицами. Фиксируемый в диффузионной области предельный ток может быть предельным диффузионным только при условии полного вытеснения реакции на поверхность нанокompозита, но может быть результатом как внешних, так поверхностных и внутренних ограничений.

Подвод кислорода осуществлялся с фронтальной стороны, вследствие этого на композитных электродах при сдвиге потенциала в катодную область плотность тока будет стремиться к предельным значениям, диффузионные ограничения и омическое сопротивление в порах нанокompозита будут минимальны [434]. Выполненные на единичных гранулах исследования [430], показали, что в предельном режиме поляризации процесс восстановления кислорода имеет диффузионную природу и осложнен дополнительными внутренними стадиями.

В целом при восстановлении кислорода на НК-электродах, отличающихся природой металлических частиц, их размером и радиальным распределением, ионной формой полимерной матрицы, в диффузионном режиме экспериментально отмечаются следующие общие закономерности. Во-первых, токи имеют наибольшие значения для НК-электродов, электровосстановление кислорода на которых наименее осложнено

сопутствующими процессами. Во-вторых, для таких электродов на максимальный ток не оказывают существенного влияния ни размер частиц металла, ни ионная форма матрицы.

Данные закономерности, в первую очередь, относятся к серебросодержащим НК как более химически стойким в кислородной среде (табл. 5.9). На них размер частиц серебра не сказывается существенно на значениях плотности максимального тока, что соответствует известным представлениям о независимости плотности предельного диффузионного тока от степени развития поверхности [435]. В таком случае экспериментально определяемый предельный ток близок к предельному диффузионному и составляет  $i_{lim} = - (35.4 \div 38.5) \text{ А/м}^2$ . Несколько завышенные по отношению к компактному электроду ( $i_{lim} = - (30 \div 31) \text{ А/м}^2$ ) значения тока, скорее всего, связаны с дополнительными путями диффузии кислорода за счет сферичной формы НК-электродов. Внешнедиффузионный процесс малочувствителен к ионной форме матрицы, определяющей рН внутренней поровой среды ( $i_{lim} = - (35.4 \div 37.5) \text{ А/м}^2$  для  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ - форм). Исключение составляет образец  $\text{Ag}^0\text{-КУ-23}$  в  $\text{Na}^+$ -форме, наночастицы серебра в нем осаждены щелочным раствором боргидрида натрия, габаритный ток электровосстановления кислорода ниже ( $i_{lim} = - 10.2 \text{ А/м}^2$ ), чем на остальных серебросодержащих образцах. Примесные твердофазные продукты окисления боргидрида [436] и неоднородность осадка металла, образующегося в условиях интенсивного выделения водорода, могут сказаться на токе, регистрируемом потенциодинамическим методом поляризации [437].

Если стадия внешней диффузии является лимитирующей, то она должна протекать с одинаковой скоростью на различных по природе металлах. В большинстве случаев максимальные токи на серебросодержащих НК выше по сравнению с медьсодержащими (табл. 5.9). Меньшая скорость диффузии кислорода на медьсодержащих НК может быть связана с особенностями формирования осаждаемого металла, а также различной

скоростью восстановления кислорода, максимальной в основном на участках трехфазной границы металл-матрица-кислород [438]. Процесс саморастворения нанодисперсной меди также оказывает определенное влияние, он не подавляется полностью даже в диффузионном режиме поляризации [428, 439, 440]. Образующаяся при этом на нанокompозите в  $H^+$ -форме ионная медь аккумулируется на ионогенных центрах матрицы в качестве противоионов, которые наряду с кислородом способны участвовать в катодном процессе.

В нейтральной среде на медьсодержащих НК в  $Na^+$ -форме максимальный ток значительно ниже, чем в  $H^+$ -форме ( $i_{lim} = - (10.5 \div 19.3) A/m^2$ ). Саморастворение наночастиц приводит к образованию малорастворимого оксида  $Cu_2O$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Возможно участие оксидных продуктов в катодной реакции, накопление пассивирующего продукта приводит к понижению габаритного тока. Не исключено и дополнительное действие примесных соединений бора, адсорбированных в результате восстановления меди боргидридом натрия.

Переход от внешнедиффузионной по кислороду к смешанной внешней и внутренней кинетике обуславливает понижение тока в связи с макропористой структурой матрицы и химической активностью наночастиц металлического компонента. Саморастворение металла в нанокompозите в натриевой форме происходит с образованием пассивирующих оксидно-гидроксидных слоев продуктов или примесных компонентов, понижающих интенсивность электровосстановления кислорода. В то же время в процессе саморастворения металла в НК в  $H^+$ -форме ионные продукты накапливаются в качестве противоионов в ионообменной матрице и не создают препятствий для восстановления кислорода в режиме предельного внешнедиффузионного тока. Наибольшая скорость характерна для металлсодержащих нанокompозитов, продукты саморастворения которых не образуют пассивирующих слоев. То обстоятельство, что внутренние стадии могут



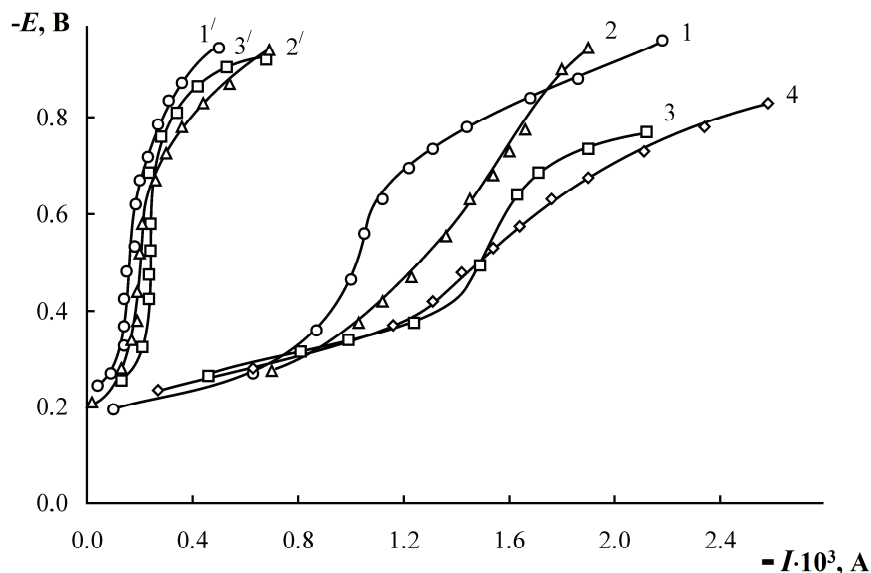
влиять на предельный ток, требует более детального исследования механизма восстановления кислорода.

### **Предельный ток на монослое зерен [397]**

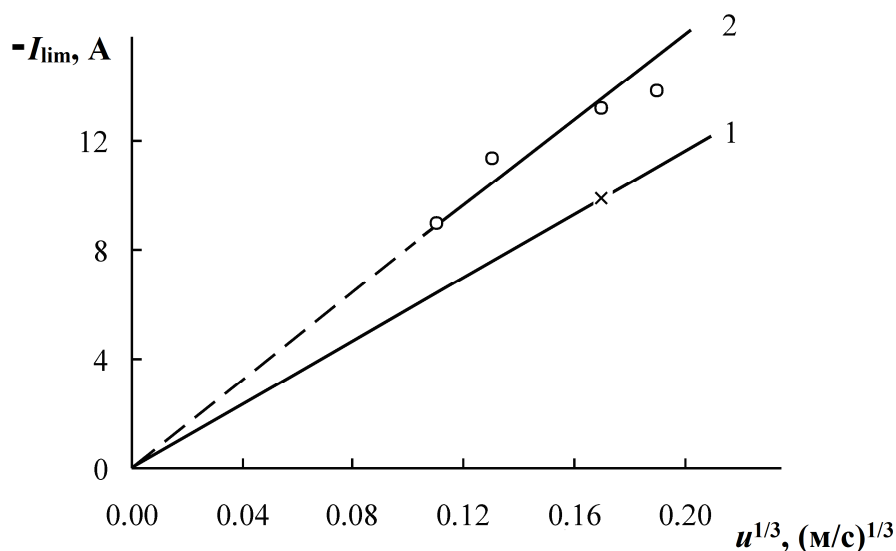
Выполненные на тонкопленочном электроде и единичном зерне нанокompозита исследования показали зависимость плотности предельного тока от гидродинамического режима, что послужило обоснованием внешнедиффузионной природы предельного тока. При переходе к системе, более приближенной к зернистому слою колоночного типа, первоначально поляризационные кривые для исключения градиента концентрации кислорода снимали на монослое зерен.

Гальваностатические поляризационные кривые, изображенные на рис. 5.25, получены на медной сетке с монослоем зерен при различной скорости протока раствора  $u$  ( $1.2 \cdot 10^{-3} \div 6.9 \cdot 10^{-3}$  м/с). Из них следует, что монослой зерен с объемно распределенными в них наночастицами меди (кривые 1-3) оказывает определенное влияние на предельный ток. Продолжительная катодная поляризация монослоя зерен НК вызывает рост величины предельного тока при протоке раствора со скоростями, находящимися в интервале  $(0.1-0.5) \cdot 10^{-2}$  м/с. Высокая же скорость протока оказывает слабое влияние на предельный ток, что, по-видимому, связано с окислением частиц меди композита, на поляризационных кривых это выражено их пологим ходом. При малой скорости раствора после длительной катодной активации монослоя заметно влияние гидродинамического режима на величину предельного тока: при более интенсивном перемешивании она растет, что дает возможность предположить внешнедиффузионную кинетику.

Сопоставим экспериментальные данные с теоретически вычисленными величинами предельного тока. Предположим, что предельный ток восстановления кислорода, главным образом, зависит от диффузии



**Рис. 5.25.** Гальваностатические вольтамперные кривые восстановления кислорода на монослой зерен ЭИ-21-75 (кривые 1 - 4) и на медном сетчатом токоподводе (кривые 1' - 3') при различной скорости потока 0.04 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $u \cdot 10^{-2}$ , м/с: 1,1' - 0.12, 2,2' - 0.23, 3,3' - 0.46 и 4 - 0.69.  $\text{Na}^+$ -форма,  $\epsilon_{\text{Cu}}=10.3$  мэкв/см<sup>3</sup>,  $R_0=3.4 \cdot 10^{-4}$  м, высота монослоя  $l=2R_0=0.07 \cdot 10^{-2}$  м, сечение слоя  $S=3.0 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, концентрация растворенного кислорода  $c_0 = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л).



**Рис. 5.26.** Предельный ток по кислороду  $I_{\text{lim}}$  в зависимости от скорости потока раствора  $u$  на тонком зернистом слое с поверхностным распределением меди высотой  $1 \cdot 10^{-2}$  м (1) и на монослой зерен ЭИ-21-75 с объемным распределением меди (2). Прямая 1 – расчет, точки – эксперимент.

окислителя к поверхности гранулы НК и выполним расчет. Используем эффективную толщину диффузионного слоя  $\delta'$ , найденную в бестоковых условиях при скорости  $u=5 \cdot 10^{-3}$  м/с и равную  $5.8 \cdot 10^{-5}$  м. Чтобы вычислить  $\delta'$  для других гидродинамических условий применим уравнение (4.22). На рис. 5.26 приведена вычисленная таким образом зависимость предельного тока  $I_{lim}$  от корня кубического из скорости протока раствора. По расчетным данным, при условии внешнедиффузионной кинетики должен наблюдаться линейный рост предельного тока с увеличением скорости протока. В некотором интервале экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теоретическими. Также заметна сходимость значений  $\delta'$  и  $I_{lim}$ , вычисленных совершенно независимыми методами (табл. 5.10). Некоторое расхождение связано с отличиями методик эксперимента в бестоковых условиях и при катодной поляризации.

**Таблица 5.10.**

Рассчитанные и экспериментальные значения предельного диффузионного тока по кислороду  $I_{lim}$  на монозернистом слое ЭИ-21-75 при различной скорости протока 0.04 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Средний радиус зерен  $R_o = 3.5 \cdot 10^{-4}$  м, площадь поверхности зерен  $S=3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, высота слоя зерен  $\ell = 7 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_o = 2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

$u \cdot 10^2$ , м/с	$u^{1/3}$ (м/с) <sup>1/3</sup>	$\delta' \cdot 10^5$ , м		$-I_{lim} \cdot 10^4$ , А	
		расчет по уравнению (4.23)	расчет по уравнению (5.65) из $I_{lim}^{exp}$	расчет по уравнению (5.65)	экспери- мент
0.12	0.11	-	6.4	-	9.0
0.23	0.13	-	5.1	-	11.4
0.46	0.17	5.8	4.4	9.9	13.2
0.69	0.19	-	4.2	-	13.8

### Предельный ток на тонком зернистом слое [397, 417]

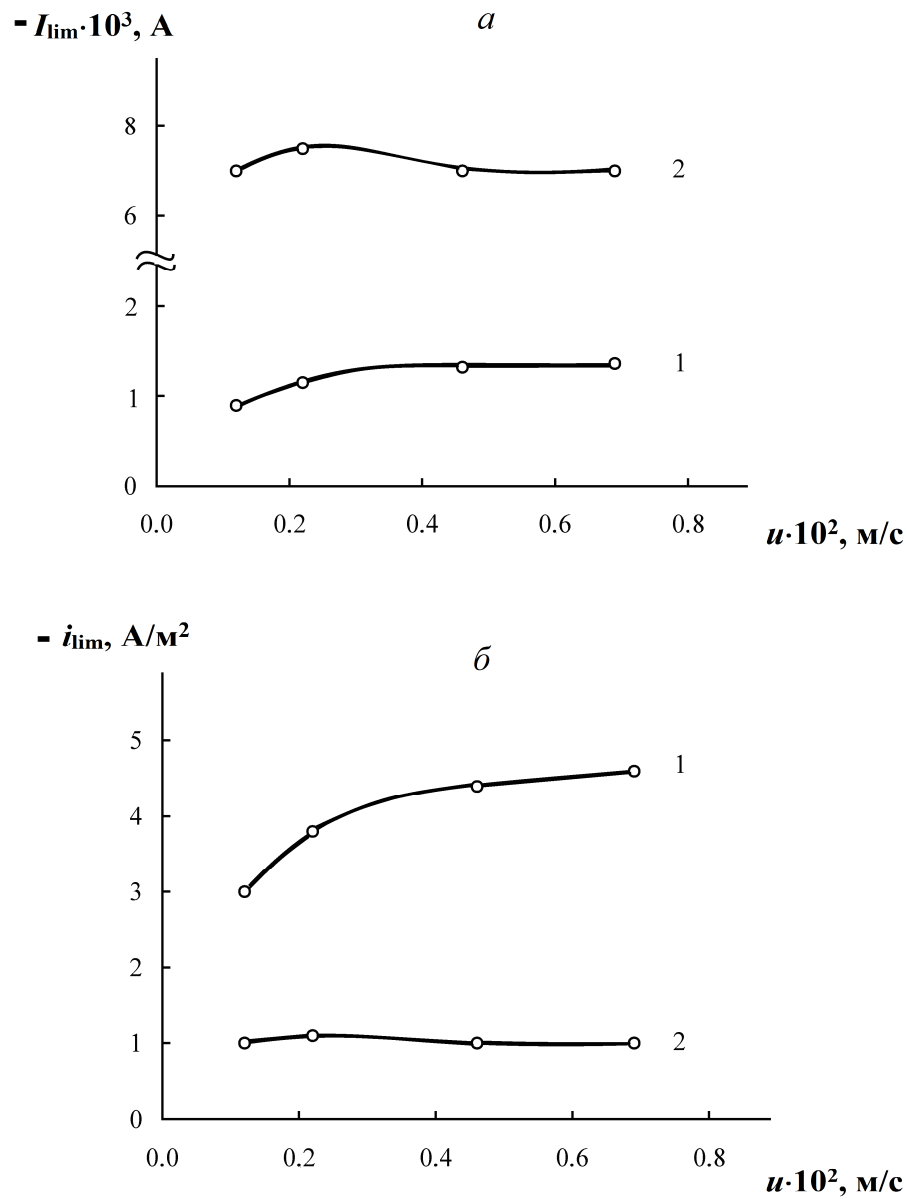
Для сопоставления величины предельного тока с количеством сорбированного и восстановленного кислорода последующие опыты проводили на тонком слое зерен. Ситуация изменяется при переходе от

монослоя зерен к зернистому слою высотой в  $1 \cdot 10^{-2}$  м. Выявлено, что для монослоя зерен, высота которого определяется размером зерен ( $7 \cdot 10^{-4}$  м), скорость протока раствора существенно влияет на величину предельного тока. Для зернистого же слоя высотой в  $1 \cdot 10^{-2}$  м предельный ток в исследуемом интервале скоростей постоянен (рис. 5.27а). Плотность предельного тока на слое в  $1 \cdot 10^{-2}$  м значительно ниже при расчете на геометрическую поверхность зерен (рис. 5.27б). Вероятно, существует градиент концентрации кислорода по высоте слоя. Следовательно, предельный ток должен реагировать на скорость протока раствора. С ростом скорости протока предельный ток должен расти, как это и наблюдалось на слое высотой  $6 \cdot 10^{-2}$  м [286]. Установлено, что на слое сравнительно малой высоты роль градиента концентрации не столь существенна.

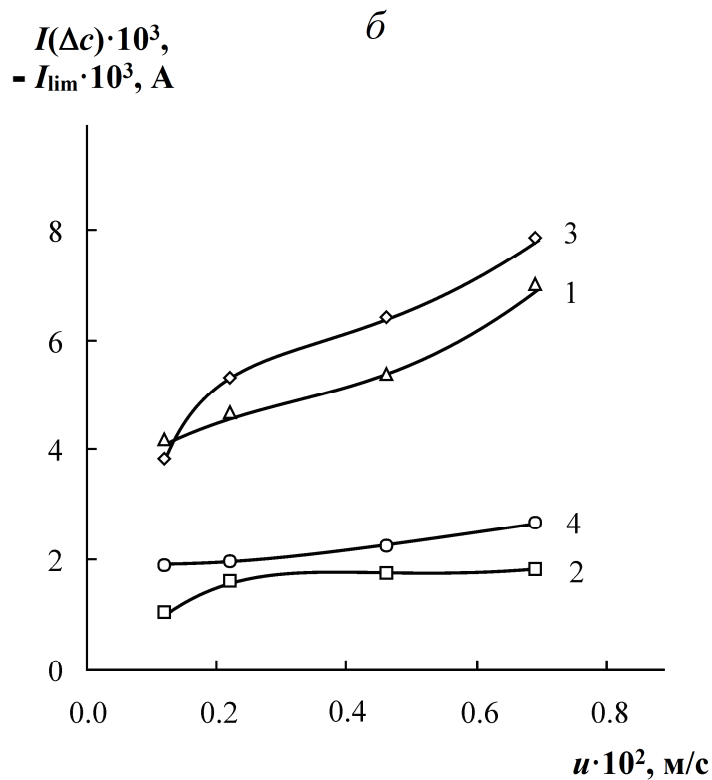
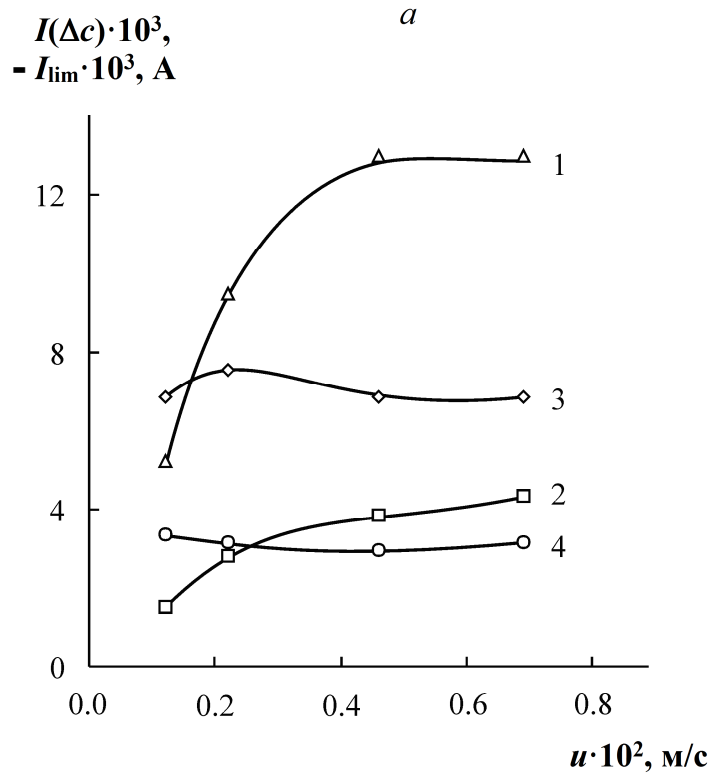
При сравнении количества сорбированного кислорода в единицах плотности тока  $I(\Delta c)$  и предельного тока по кислороду  $I_{lim}$  при различной скорости протока раствора выявлено, что значения  $I(\Delta c)$  значительно превышают  $I_{lim}$  для НК с объемным распределением редокс-центров (рис. 5.28). Предельному току не позволяет расти пропорционально скорости протока раствора быстрое окисление редокс-центров. Сорбция кислорода устремляется в глубину зерна, что соответствует данным по  $I(\Delta c)$ . Различия в значениях  $I(\Delta c)$  и  $I_{lim}$  становятся существенно меньше при пониженной концентрации кислорода в растворе.

Были проведены сравнительные исследования нанокомпозитов с объемным и поверхностным распределением реакционных центров. Из рис. 5.28 видно, что величина предельного тока на композите с поверхностным распределением металла возрастает в два раза при переходе к большим скоростям протока раствора, что дает основание для предположения о диффузионной природе предельного тока.

Выявлено, что при поверхностном распределении значения  $I(\Delta c)$  и  $I_{lim}$  близки между собой, что говорит о балансе этих величин. Экспериментальная зависимость предельного тока от гидродинамического



**Рис. 5.27.** Сила (а) и плотность (б) предельного тока по кислороду на монокристаллическом и тонкозернистом слоях ЭИ-21-75 ( $Na^+$ -форма,  $\epsilon_{Cu}=10.3$  мэкв/см<sup>3</sup>) высотой  $0.07 \cdot 10^{-2}$  м (1) и  $1.0 \cdot 10^{-2}$  м (2) соответственно в зависимости от скорости  $u$  протока 0,04 М раствора  $Na_2SO_4$ .  $c_o = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л).



**Рис. 5.28.** Количество поглощенного кислорода в единицах силы тока  $I(\Delta c)$  (кривые 1,2) и предельный ток по кислороду  $I_{\text{lim}}$  (кривые 3,4) на НК с объемно (*a*) и поверхностно (*б*) распределенной медью в зависимости от скорости потока 0.04 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $c_0 \cdot 10^4$ , мг/л: 2.4 (кривые 1, 3); 1.3 (кривые 2, 4). Высота зернистого слоя  $\ell = 1.0 \cdot 10^{-2}$  м; емкость  $\epsilon_{\text{Cu}}$ , мЭкв/см<sup>3</sup>: *a* – 10.3; *б* – 5.0.

режима на катодно активируемом НК и соответствие количества поглощенного кислорода и силы предельного тока показывают, что внешняя диффузия кислорода лимитирует скорость процесса в определенных условиях (низкие концентрации кислорода и скорости протока раствора).

В табл. 5.11 представлены значения предельных токов (найденные из поляризационных кривых) при различных условиях эксперимента (концентрация растворенного кислорода, скорость протока раствора, высота зернистого слоя, объемное и поверхностное распределение меди в зерне НК).

**Таблица 5.11.**

Значение предельного тока  $I_{lim}$  по кислороду на нанокompозитах с объемно и поверхностно распределенной медью в зависимости от скорости протока 0.04 М раствора  $Na_2SO_4$  (значения  $i_{lim}$  рассчитаны на геометрическую поверхность зерен).

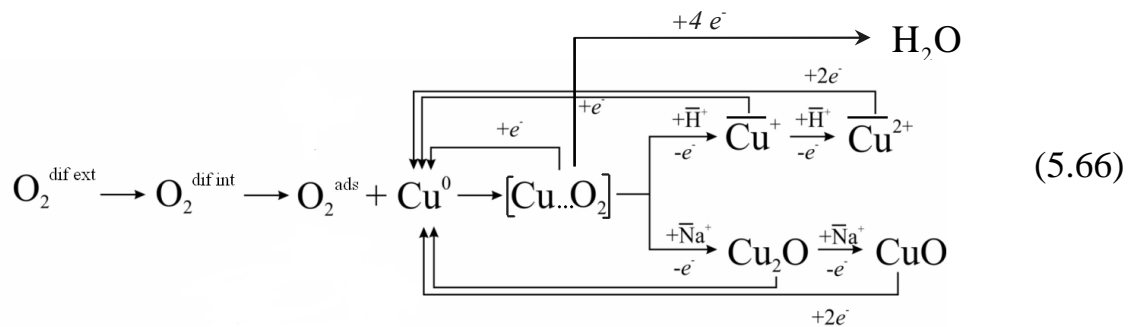
$u \cdot 10^2$ , м/с	$c_o \cdot 10^4$ , моль/л	Распределение Cu в НК	$\ell \cdot 10^2$ , м	$-I_{lim} \cdot 10^3$ , А	$-i_{lim}$ , А/м <sup>2</sup>
0.12	2.4	объемное	0.07	0.90	3.0
0.23			монослой	1.15	3.8
0.46				1.32	4.4
0.69				1.36	4.6
0.12	2.4	объемное	1.0	7.0	1.0
0.23			тонкий	7.5	1.1
0.46			слой	7.0	1.0
0.69				7.0	1.0
0.12	1.3	объемное	1.0	4.0	0.6
0.23				4.0	0.6
0.46				3.1	0.4
0.69				3.1	0.4
0.12	2.7	поверхностное	1.0	4.0	0.6
0.23				5.5	0.8
0.46				6.7	1.0
0.69				8.2	1.2
0.12	1.2	поверхностное	1.0	2.0	0.29
0.23				2.1	0.30
0.46				2.2	0.31
0.69				2.3	0.33

Установлено, что на границе НК - раствор концентрация не снижается до нуля, если кислород не весь восстанавливается в условиях предельного

тока и часть его проникает вглубь зерна. Следовательно, значение предельного тока восстановления кислорода определяется какими-то другими причинами. Следует учитывать влияние сложной геометрии насыпного катода (катодно поляризуемый тонкий зернистый слой НК) с характерным для него неравномерным распределением тока. Замедленными могут быть предшествующие электрохимическому процессу химические стадии, на скорость которых не влияют гидродинамические условия. Это может быть, в частности, хемосорбция кислорода в поверхностных слоях зерна медьсодержащего НК с образованием комплексов кислорода с медью.

### Механизм процесса

Схема процесса редокс-сорбции кислород без электрохимической поляризации, представленная ранее (3.61), усложняется при переходе к катодно поляризуемому нанокомпозиту. В таком случае основные стадии редокс-сорбции кислорода на медьсодержащем нанокомпозите в  $H^+$  и  $Na^+$ -формах можно представить в виде



Кроме стадий внешне- и внутридиффузионного переноса кислорода, образования хемосорбированного комплекса и последующего его перехода в продукты окисления наночастиц металла кислородом как в отсутствие поляризации, в этом процессе учитываются стадии электровосстановления адсорбированного кислорода и продуктов окисления наночастиц меди. Из-за высокой химической активности меди электрохимическая реакция протекает на постоянно изменяющихся за счет окисления молекулярным кислородом и



восстановления катодным током медных центрах, поэтому вероятно образование промежуточного поверхностного медь-кислородного комплекса.

Таким образом, при катодной поляризации единичного зерна НК медь-ионообменник в растворе, содержащем молекулярный кислород, скорость его диффузии к поверхности и в приповерхностных слоях зерна определяет максимальную скорость восстановления кислорода в режиме предельного тока. Выявлено, что для низких концентраций кислорода и малых скоростей протока раствора (при катодной поляризации монослоя зерен) наблюдается зависимость от гидродинамического режима, когда имеет место баланс скорости подвода окислителя и его электровосстановления. В условиях высоких концентраций кислорода и скоростей его подвода интенсивность гидродинамического режима практически не влияет на предельный ток, что обусловлено параллельным с электровосстановлением кислорода на поверхности и в приповерхностных слоях зерна химическим восстановлением кислорода наночастицами меди в глубине зерна, протекающим с внутридиффузионным по кислороду контролем.

### **5.3. Выводы**

1. Сформулирована концептуальная модель процесса редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации. Построена соответствующая математическая модель. Дано решение многоточечной краевой задачи для концентрации сорбируемого вещества (кислорода). В отсутствие электрического тока решение совпадает с известным, что позволяет сделать вывод о возможности использования предложенной математической модели для теоретического исследования кинетических закономерностей редокс-сорбции на электрохимически поляризованных нанокompозитах металл-ионообменник.

2. Дано численное решение многоточечной краевой задачи макрокинетики редокс-сорбции нанокompозитом металл-ионообменник при

катодной поляризации. Проведенные тестовые расчеты показывают, что предложенная математическая модель качественно верно описывает протекание указанного процесса. Воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции наночастиц металла с кислородом за счет его электрохимического восстановления, в снижении поверхностной концентрации активного сорбируемого вещества (кислорода) и повышении степени редокс-сорбции. Выявлен вклад электрохимической компоненты процесса, показаны возрастание его с увеличением плотности тока и переход к внешнедиффузионному по кислороду контролю.

3. На стадии переноса заряда установлено, что на тонкопленочном нанокompозитном электроде дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода принимают участие от 2 до 3 электронов. Значения токов обмена, вычисленные в расчете на электрохимически активную площадь поверхности металлических частиц, имеют порядок близкий, что и для катализаторов на основе углеродного наполнителя УМ-76, и свидетельствуют о каталитической активности наночастиц металла в композите.

4. Исследована кинетика электровосстановления кислорода в диффузионном режиме на единичных зернах композитов на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 с допированными дисперсными наночастицами металла (Ag, Cu). Размер металлических агрегатов и ионная форма матрицы не вносят значительный вклад во внешний диффузионный по кислороду ток. Обнаруженное в ряде случаев снижение тока связано с переходом к смешанной внешней и внутренней кинетике.

5. Исследована кинетика восстановления кислорода на тонком зернистом слое медьсодержащего нанокompозита. Показано, что при катодной поляризации нанокompозита восстановление кислорода протекает с

контролирующими внешне- и внутридиффузионными стадиями. Постоянный внешнедиффузионный перенос кислорода поддерживается электрическим током катодного направления. Его вклад преобладает в условиях локализации наночастиц меди на поверхности зерна. Предельный ток соответствует скорости восстановления кислорода. При объемном распределении наночастиц меди в порах зерна возрастает вклад стадии внутридиффузионного переноса. Скорость восстановления кислорода превышает предельный внешнедиффузионный ток. Совместное протекание обеих стадий обеспечивает в целом высокую скорость редокс-сорбции кислорода.

## ГЛАВА 6

### ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Задача настоящей части работы сводилась к исследованию эволюции наночастиц во времени в условиях воздействия растворенного кислорода и электрического тока катодного направления в большой массе зерен нанокompозита в виде тонкого зернистого слоя, сплошного и многоступенчатого зернистого слоя. Исследовано распределение тока вдоль зернистого слоя, выяснена природа предельного тока. Предложен и обоснован подход для численного расчета динамических параметров процесса на сплошном и многоступенчатом катодно поляризуемом зернистом слое нанокompозита. Выявлены химическая и электрохимическая составляющие процесса.

#### **6.1. Редокс-сорбция кислорода на катодно поляризуемом тонком зернистом слое [397, 441-443]**

##### **Методика эксперимента [397, 441]**

Закономерности кинетики сорбции кислорода исследовали на катодно поляризуемом тонком зернистом слое металл-ионообменного нанокompозита. Композит загружался в двухкамерную электрохимическую ячейку (рис. 6.1). Она состояла из катодного и анодного отделений, разделенных анионопроницаемой мембраной МА-41 во избежание понижения рН среды в катодной камере. Загруженный в катодную камеру медьсодержащий нанокompозит поляризовали с помощью медного токоподвода в виде пластины. Размеры ячейки – 0.02x0.02x0.01 м. Медный токоподвод помещался на стенке катодной камеры, имел размеры – 0.015x0.01 м. Зернистый слой имел высоту и объем 0.015 м и  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$

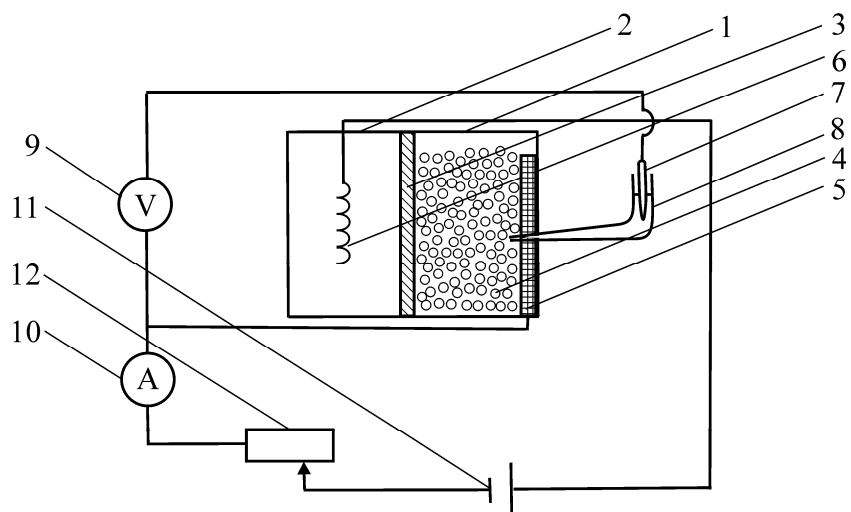
соответственно. Анод представлял собой платиновую проволоку длиной 0.055 м и сечением  $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ .

Использовали 0.04 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , который пропускали через электродные камеры. Скорость потока через анодные отделения составляла  $0.1 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$ , через катодные -  $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$ . Контроль скорости осуществлялся ротаметром. Потенциал определяли на высокоомном вольтметре В7-16А. Значение потенциала выражено по стандартному водородному электроду. Сила тока измерялась миллиамперметром М2036 с точностью 0.1 мА. Концентрация растворенного кислорода определялась кислородомером КЛ-215 с точностью 0.02 мг/л. При температуре 18-22°C концентрация кислорода в катодном отделении поддерживалась на уровне  $7.8 \pm 0.5 \text{ мг/л}$ . В случае электровосстановления молекул воды образовавшийся водород удалялся без прерывания процесса. Поляризация осуществлялась с помощью электрической схемы, представленной на рис. 6.1.

### **Развитие процесса во времени на тонком гранулированном слое**

[397, 441, 442]

Поляризационные характеристики получали на тонком гранулированном слое ЭИ-21-75 в  $\text{Na}^+$ -форме в проточном 0.04 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Поляризацию выполняли гальваностатическим методом. Начальная сила поляризующего тока ( $I = -3 \cdot 10^{-2} \text{ А}$ ) задавалась такой, чтобы реакция восстановления кислорода не сопровождалась выделением водорода. На начальном этапе эксперимента определяемое кислородомером общее количество сорбированного и в последующем восстановленного катодно поляризуемым НК кислорода составило в токовых единицах  $-7 \cdot 10^{-2} \text{ А}$ , соответственно медь восстановила кислород в количестве, эквивалентном  $-4 \cdot 10^{-2} \text{ А}$ . Тогда ток самопроизвольного окисления меди (химическая компонента процесса) равен



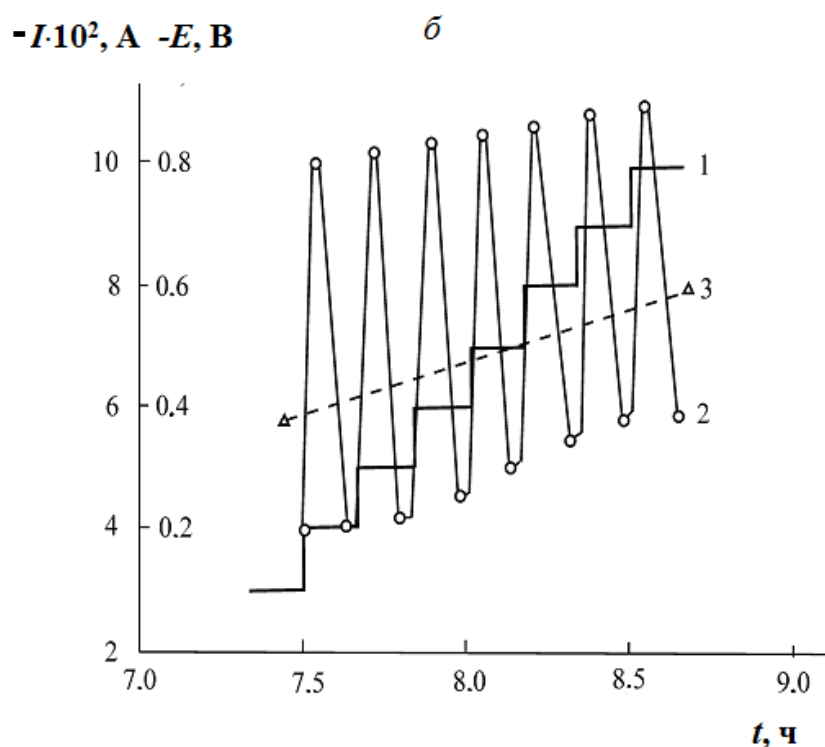
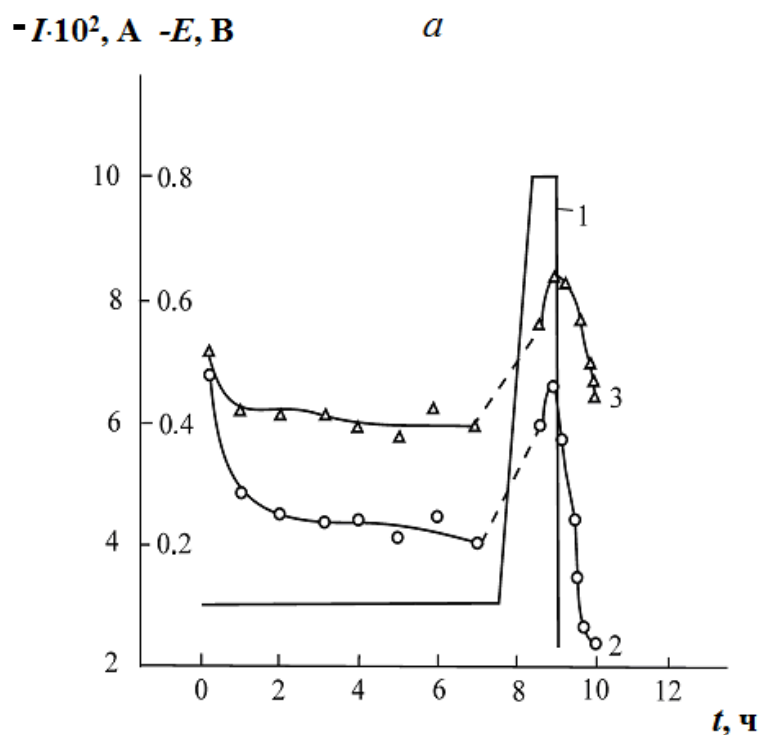
**Рис. 6.1.** Схема двухкамерного электролизера для катодной поляризации зернистого слоя: 1 – катодное отделение; 2 – анодное отделение; 3 – разделительная мембрана; 4 – зернистый слой НК; 5 – медный катод; 6 – платиновый анод; 7 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 8 – электролитический ключ; 9 – высокоомный вольтметр; 10 – миллиамперметр; 11 – источник постоянного тока; 12 – магазин сопротивлений.

$$I_x = I(\Delta c) - I, \quad (6.1)$$

где  $I(\Delta c)$  – ток, рассчитанный по количеству поглощенного кислорода, а  $I$  – поляризующий ток (электрохимическая компонента).

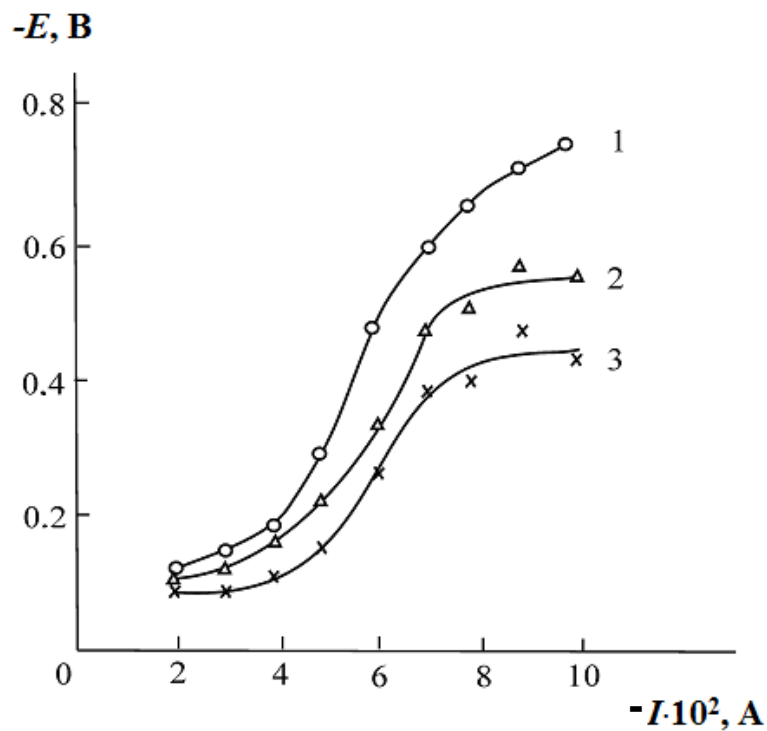
Отмечено понижение значения  $I(\Delta c)$  до  $-6 \cdot 10^{-2}$  А и повышение потенциала от  $-0.50$  до  $-0.25$  В в течение первого часа (рис. 6.2а), следующие 6 часов опыта не выявили значительных колебаний тока и потенциала. Увеличение тока на  $1 \cdot 10^{-2}$  А вызвало резкий сдвиг потенциала в катодную область ( $\Delta E = -0.6$  В), а спустя 7 минут величина потенциала вернулась к начальному значению (рис. 6.2б). Резкий скачок потенциала обусловлен восстановлением  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Восстановление оксида – самостоятельная электродная реакция, которая идет при более высоких перенапряжениях, чем электровосстановление кислорода. Выявлено повторение описанной картины при каждом повторном увеличении силы тока на  $1 \cdot 10^{-2}$  А (по достижении потенциала  $-0.2 \div -0.3$  В). При этом постоянно возрастает количество поглощенного кислорода, а его концентрация на выходе из катодной камеры снижается. Отмечено, что после отключения тока система возвращается к первоначальному состоянию. Поглощение кислорода проходит с большей скоростью, чем до поляризации, что связано с катодной активацией медных центров, окисленных кислородом.

Поляризационные кривые для лобовой, средней и нижней части зернистого слоя, полученные после предварительной поляризации током  $-1 \cdot 10^{-3}$  А в течение 10 минут, представлены на рис. 6.3. В рассматриваемом случае предельный ток составил  $\approx -6 \cdot 10^{-2}$  А, что в 4 - 6 раз превышало значение данной величины для той же ступени в опытах с электролизером высотой  $12 \cdot 10^{-2}$  м и в 1.5 - 2 раза при высоте зернистого слоя  $6 \cdot 10^{-2}$  м. Установлено, что и в этих условиях наблюдается дополнительное поглощение кислорода из-за окисления меди НК, восстановленной в сверхпредельном режиме. Следовательно, в режиме предельного тока при



**Рис. 6.2.** Хроноамперо- и хронопотенциограммы восстановления кислорода тонким зернистым слоем ЭИ-21-75 из 0.04 М раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в режиме гальваностатической поляризации (а) и периодически возрастающего тока (б): 1 – I; 2 – E; 3 – I(Δс). Условия эксперимента: Na<sup>+</sup>-форма,  $\varepsilon_{Cu^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $\ell = 1.5 \cdot 10^{-2}$  м,  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_0 = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л),  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.





**Рис. 6.3.** Вольтамперные кривые восстановления кислорода в зависимости от высоты зернистого слоя ЭИ-21-75 в 0.04 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Относительная высота слоя  $y/l$ : 1 – 0.0; 2 – 0.5; 3 – 1.0. Условия эксперимента:  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мЭкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $l = 1.5 \cdot 10^{-2}$  м,  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л),  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

высоких концентрациях кислорода концентрация окислителя у поверхности зерна не снижается до нуля. Ток саморастворения в сверхпредельном режиме уменьшается и при силе тока  $-8 \cdot 10^{-2}$  А приближается к нулю, что может быть обусловлено ростом толщины активного слоя из-за снижения градиента потенциала в зерне.

Площадь поверхности активной (то есть неоxygenной) меди определяет величину предельного тока, что подтверждается микроскопическими исследованиями срезов зерен. Концентрация кислорода в растворе между зернами уменьшается при движении от лобовой к нижней части слоя, зерна остаются менее окисленными. Активная поверхность сохраняется, поэтому несмотря на снижение концентрации кислорода, величина предельного тока выше по сравнению с лобовой частью.

Следует отметить, что для компактной меди предельный ток обусловлен диффузионными затруднениями, а наблюдаемая зависимость предельного тока от степени окисленности зерен требует дополнительного обоснования.

## **6.2. Распределение тока вдоль зернистого слоя [397, 441-443]**

### **Методика эксперимента**

Наличие градиента предельного тока вдоль высоты зернистого слоя НК (рис. 6.3) дало основание для проведения опытов по изучению распределения тока на ступенчатом электролизере. С этой целью использовали четырехступенчатый электролизер, представляющий собой ряд электрохимических ячеек – ступеней. Ступени гидравлически соединены последовательно и имели общую схему поляризации (рис. 6.4). Элементарная ячейка – двухкамерный электролизер. Суммарная высота слоя НК составляла 0.06 м, полный объем загрузки  $6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Поляризация такого ступенчатого электролизера проводилась общим током. Сила тока была подобрана так, чтобы расчетная концентрация кислорода на выходе из электролизера была

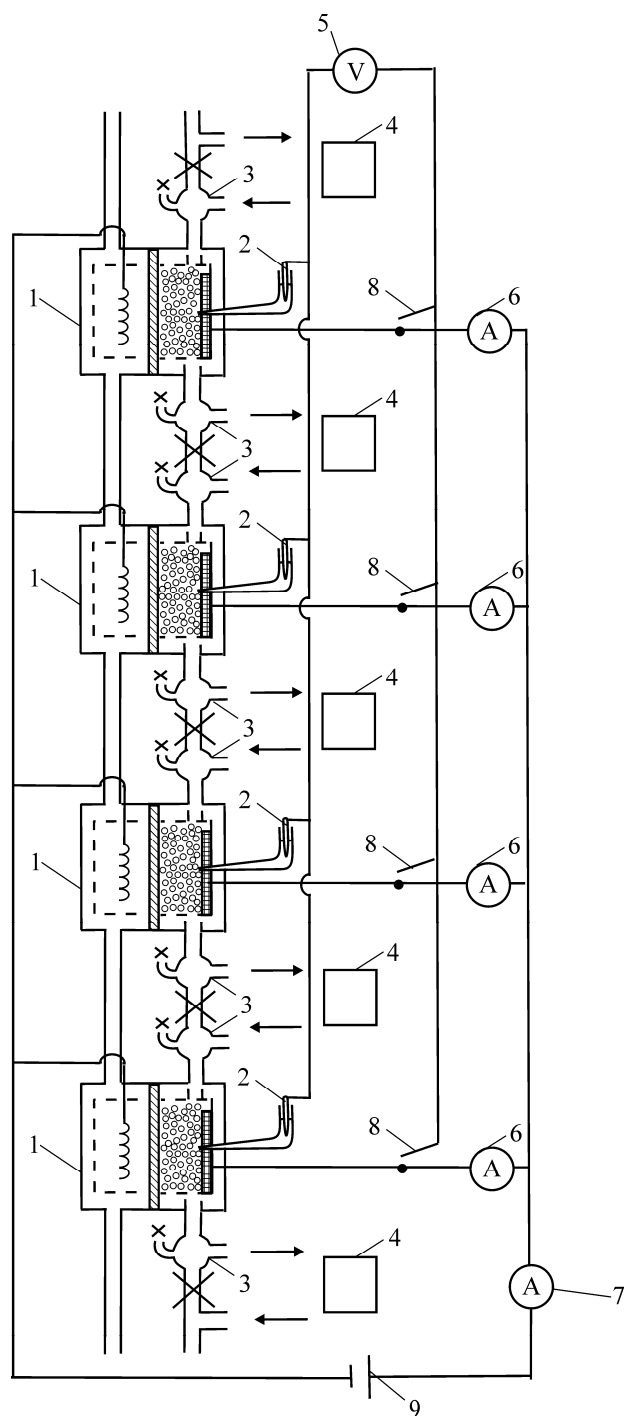
нулевой (она составляла примерно  $-40 \cdot 10^{-3}$  А). В эксперименте фиксировали распределение по высоте электролизера силы тока, потенциала катода и концентрации растворенного кислорода, причем концентрацию измеряли, не прерывая эксперимент на выходе из каждой ступени. Распределители потока, расположенные между ступенями, выступали одновременно и ловушками для водорода. Эксперимент проводили в течение 250 ч, показания снимали каждые 10 ч, время снятия - 1 ч. В разделе 6.1 представлены условия проведения эксперимента.

Для моделирования поведения зернистого слоя НК в динамических условиях использовали электролизер с большим количеством ступеней и без их пространственного разделения (рис. 6.5). Исследования проводили на восьмиступенчатом электролизере с общей высотой слоя  $12 \cdot 10^{-2}$  м, ступени которого были разделены тонкой пористой мембраной, и также общей системой поляризации. Каждая ступень поляризовалась от собственного токоподвода, имела размер  $1.5 \cdot 10^{-2} \times 3.0 \cdot 10^{-2}$  м и была заполнена наноккомпозитом.

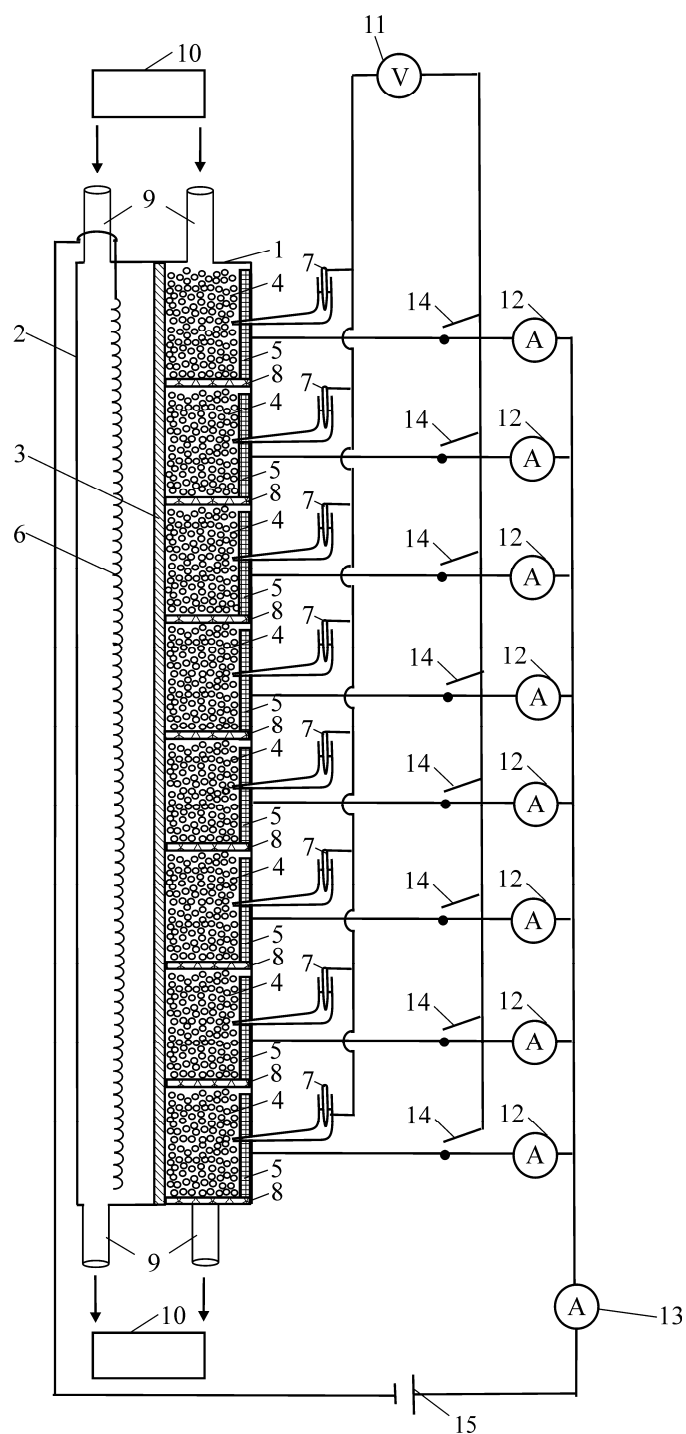
Контроль потенциала и его распределения в различных точках электролизера проводили с помощью капилляров Луггина. Анодное отделение было таких же размеров, как и катодное, но не было разделено на ступени. Общий для всего электролизера анод представлял собой платиновую проволоку длиной 0.6 м и сечением  $6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>. На каждой ступени величину тока измеряли с помощью миллиамперметров, выставленных на одном пределе измерения, для исключения влияния омического сопротивления шунтов на распределение тока в электролизере.

### **Поляризационные характеристики зернистого слоя**

На рис. 6.6.a изображено значение силы тока на каждой ступени четырехступенчатого электролизера при суммарной силе тока  $I = 4 \cdot 10^{-2}$  А, где точками обозначены величины токов, соответствующие каждой ступени.



**Рис. 6.4.** Схема для электрохимической поляризации четырехступенчатого электролизера: 1 – ступени электролизера; 2 – хлоридсеребряные электроды сравнения; 3 – пробоотборники; 4 – кислородомеры; 5 – высокоомный вольтметр; 6 и 7 – миллиамперметры; 8 – электрические ключи; 9 – источник постоянного тока.

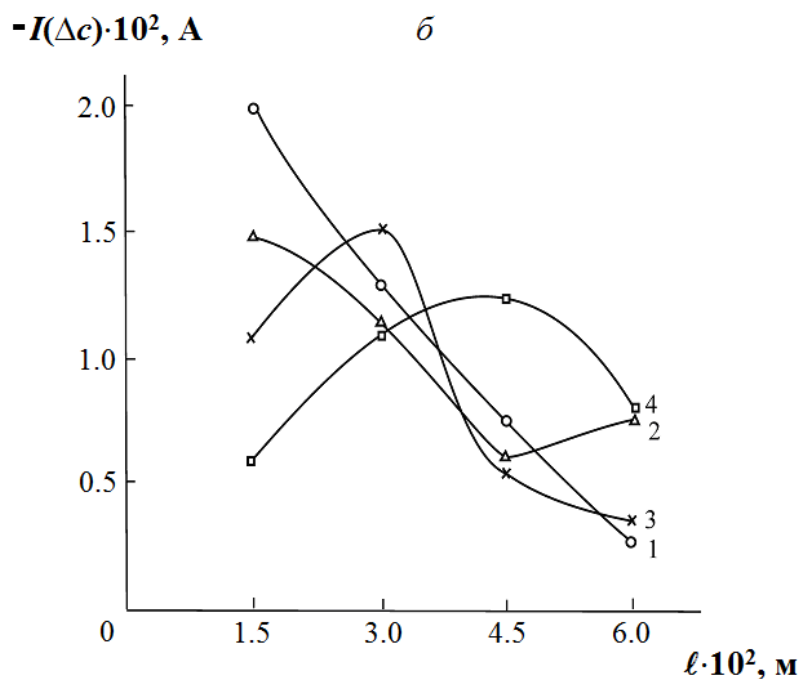
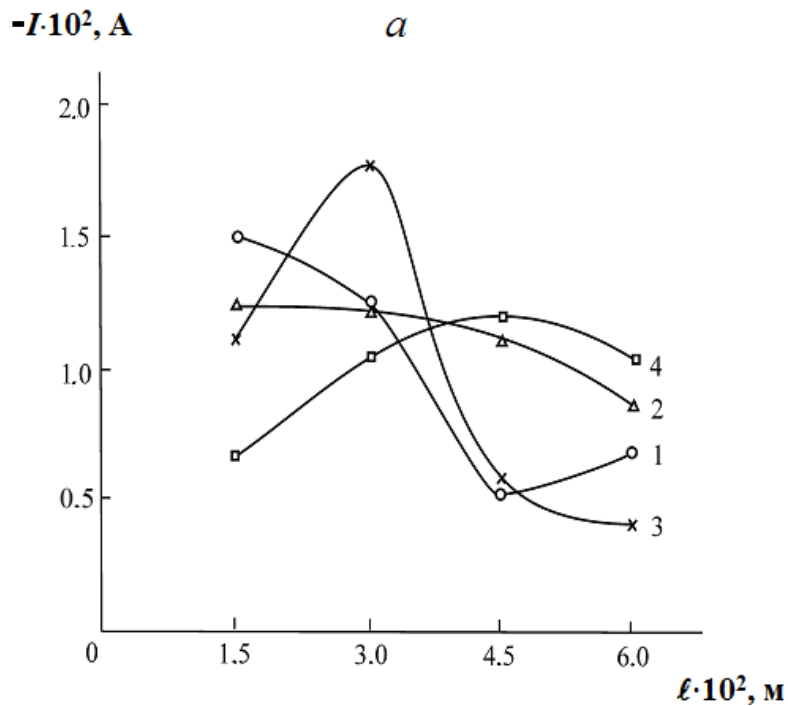


**Рис. 6.5.** Схема для электрохимической поляризации восьмиступенчатого электролизера: 1 – катодное отделение; 2 – анодное отделение; 3 – разделительная мембрана; 4 – насыпной зернистый слой НК; 5 – медный катод; 6 – платиновый анод; 7 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 8 – полимерная сетка; 9 – пробоотборники; 10 – кислородомеры; 11 – высокоомный вольтметр; 12 и 13 – миллиамперметры; 14 – электрический ключ; 15 – источник постоянного тока.

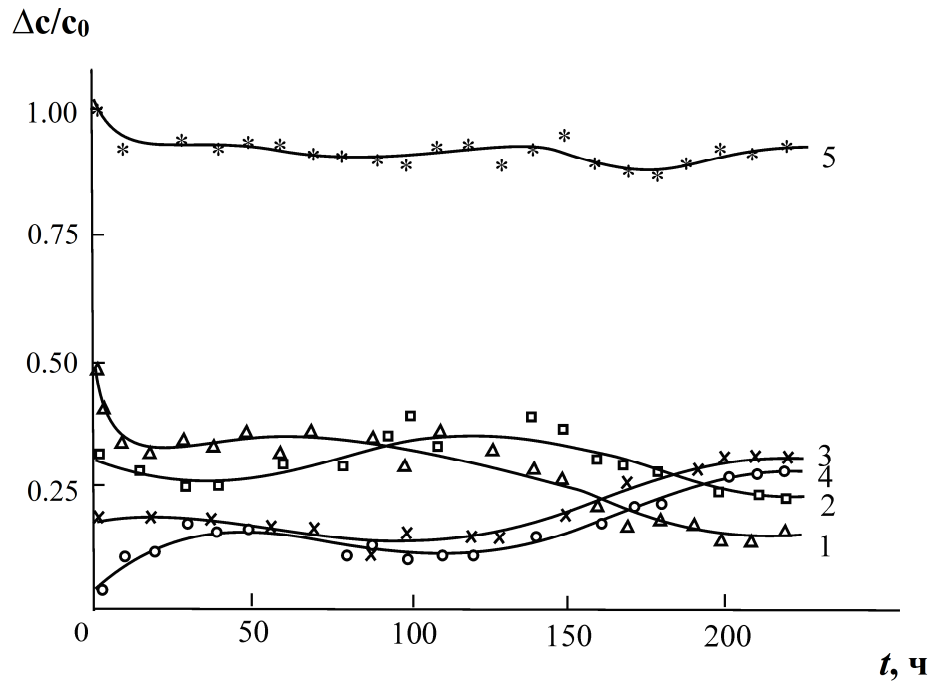
Выявлено, что характер распределения по высоте слоя поляризующего тока НК зависит от времени работы установки, что обусловлено изменением состояния сорбента. Вид функции  $I(\Delta c)$  соответствует распределению тока по высоте зернистого слоя (рис. 6.6б).

Данный факт позволяет считать основной причиной перераспределения тока со временем изменение активной поверхности. Показано (рис. 6.7), что в целом эффективность поглощения растворенного кислорода не меняется и определяется величиной общего поляризующего тока, однако из-за малой концентрации кислорода часть тока нижней ступени может расходоваться на побочные процессы. Наиболее вероятно выделение водорода и восстановление полимерной основы НК. Подобные случаи обнаружены авторами [444, 445]. Характер распределения потенциала по высоте зернистого слоя тоже изменяется, выявлено постепенное сближение его значений по величине для всех ступеней. Установлено, что в ходе эксперимента различие в потенциалах снижается от 0.4 В до 0.04 В.

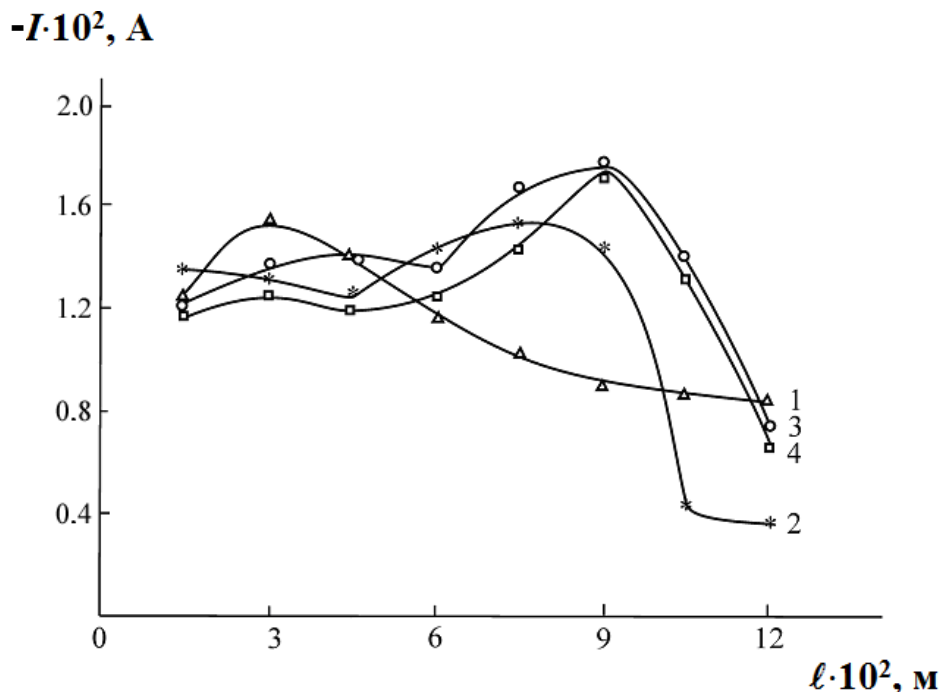
Для изучения динамики электросорбции кислорода использовали восьмиступенчатый электролизер. Также как и в предыдущем эксперименте, подавали ток, который произвольно распределялся по ступеням. Ток выбирали таким образом, чтобы потенциал композита на нижней ступени был положительнее потенциала выделения водорода (-0.8 В по отношению к н.в.э.). Первоначально кривые распределения тока и концентрации кислорода вдоль зернистого слоя различались: на кривой тока обнаруживался максимум, который приходился на вторую ступень (рис. 6.8), а концентрация кислорода монотонно убывала с высотой. Со временем максимум тока сместился к нижним ступеням. По установлению стационарного состояния концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя составила ~10% от начальной. Результаты эксперимента свидетельствуют о несоответствии распределения предельного тока и концентрации кислорода по высоте слоя, что подтверждается данными работы [286].



**Рис. 6.6.** Сила тока  $I$  (*a*) и количество поглощенного кислорода (*б*) в единицах силы тока  $I(\Delta c)$ , вдоль зернистого слоя в четырехступенчатом электролизере. Продолжительность эксперимента  $t$ , ч: 1 – 0.5; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 170. Условия эксперимента: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $l = 1.5 \cdot 10^{-2}$  м,  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.



**Рис. 6.7.** Относительное количество поглощенного кислорода  $\Delta c/c_0$  на ЭИ-21-75 из 0.04 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в зависимости от времени. Высота зернистого слоя  $\ell \cdot 10^{-2}$ , м: 1 – 1.5; 2 – (1.5 – 3); 3 – (3 – 4.5); 4 – (4.5 – 6); 5 – 6. Условия эксперимента:  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.



**Рис. 6.8.** Распределение тока по ступеням восьмиступенчатого электролизера при различной длительности эксперимента  $t$ , ч: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Условия эксперимента: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $S = 3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

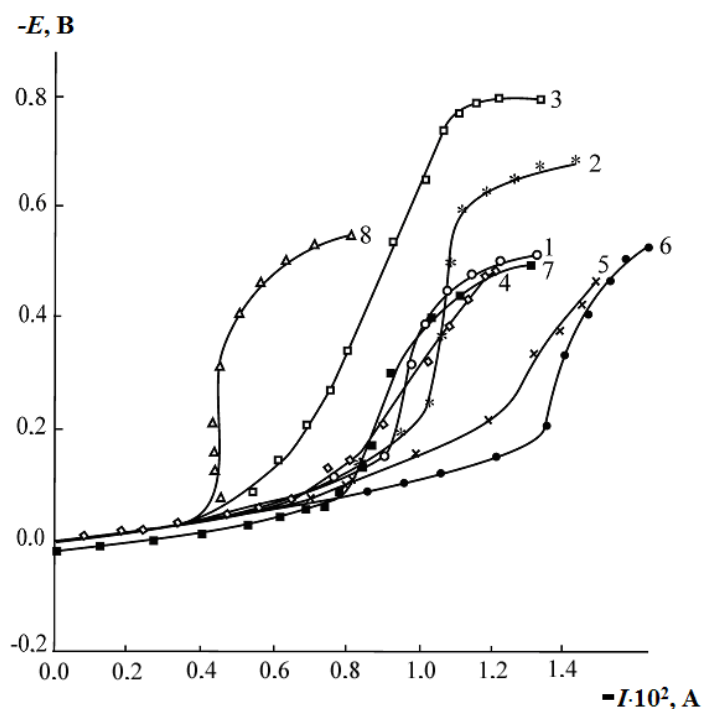


Поляризационные кривые снимали обратным ходом на каждой ступени для выявления распределения предельных токов по высоте зернистого слоя (эту процедуру повторяли последовательно шестикратно при поляризации зернистого слоя общим током) и строили их на основании установленных значений парциальных токов и потенциала. Для разных частей зернистого слоя эти кривые имеют участок предельного тока.

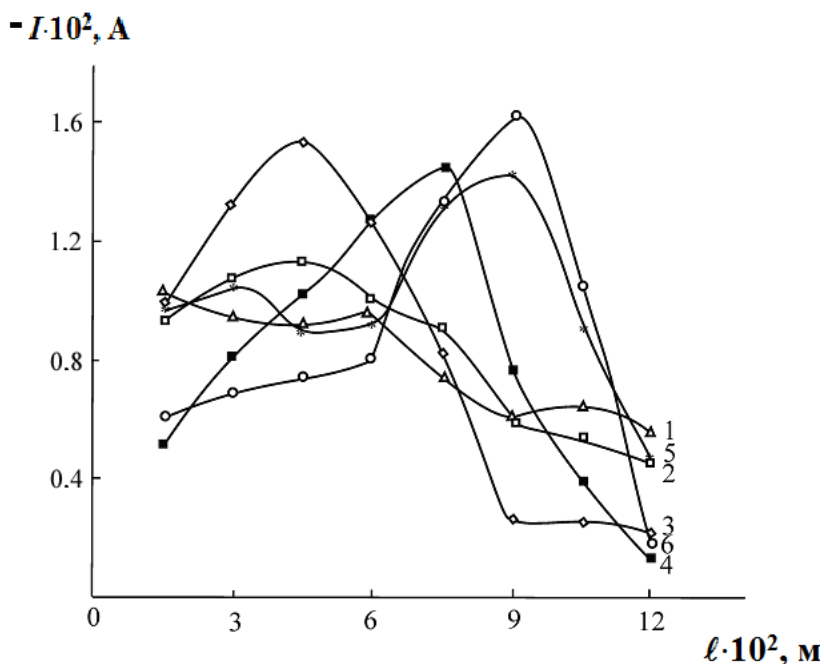
На рис. 6.9 представлены характеризующие каждую ступень поляризационные кривые к пятому опыту последовательного снятия поляризационных кривых. Пока наноккомпозит находится в восстановленной форме (опыт 1), предельный ток уменьшается по высоте зернистого слоя. На нижних ступенях предельный ток достигается раньше по сравнению с верхними из-за малой концентрации кислорода на них. Выявлено, что во всех опытах ток возрастает до максимума, а затем падает. Показано (рис. 6.10), что его максимум смещается от первой ступени к шестой с ростом степени окисления НК. После этого система достигает стационарного состояния так же, как и при самопроизвольном распределении заданного общего тока по ступеням (рис. 6.8).

Результаты эксперимента на электролизерах с одной ступенью ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  м), четырехступенчатом (общей высотой  $6 \cdot 10^{-2}$  м) и восьмиступенчатом (общей высотой  $12 \cdot 10^{-2}$  м) указывают на то, что величина предельного тока определяется площадью неокисленной поверхности наноккомпозита. Предельный ток на отдельных ступенях достигается по всей высоте сразу и определяется режимом поляризации и продолжительностью их работы. Со временем наблюдаются перераспределение тока по высоте, сдвиг максимума тока и степени сорбции кислорода на нижние ступени электролизера.

Установлено, что, во-первых, величина тока зависит не только от концентрации кислорода, но и от того, насколько окислены медные центры. По мере развития процесса наноккомпозитные зерна верхней части зернистого слоя все более окисляются, концентрация депольризатора в пространстве между зернами возрастает, а ток снижается. Одновременно наблюдается



**Рис. 6.9.** Вольтамперные катодные кривые электровосстановления кислорода на различных ступенях восьмиступенчатого электролизера. Цифрами обозначены ступени. Условия эксперимента: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $S = 3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/ дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.



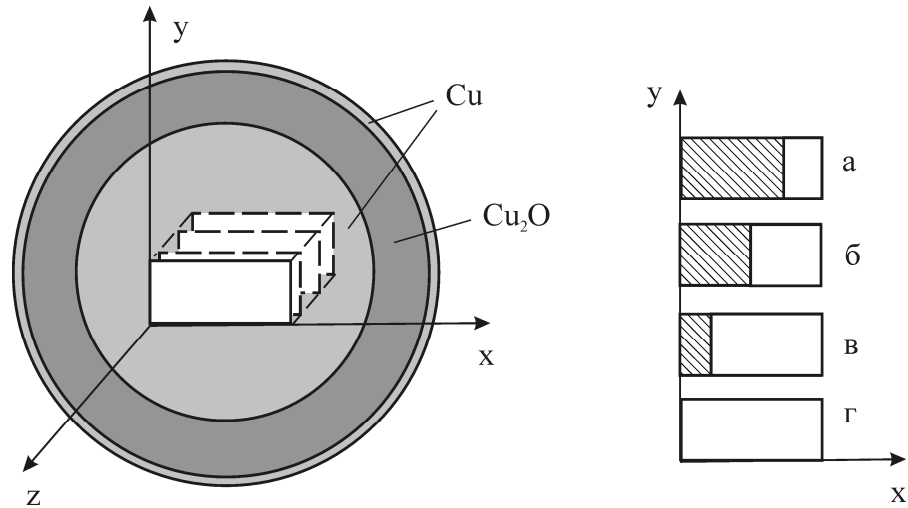
**Рис. 6.10.** Сила предельного тока, распределяющая по высоте зернистого слоя восьмиступенчатого электролизера. Цифрами обозначены номера опытов при последовательном снятии вольтамперных кривых. Условия эксперимента: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.3$  мэкв/см<sup>3</sup> ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $S = 3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/ дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/ дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

увеличение тока на менее окисленных слоях, где концентрация кислорода еще достаточно значима, что проявляется в средней части слоя. В нижней части ток и концентрация кислорода малы, несмотря на неокисленное состояние зерен. Во-вторых, поляризующий ток, самопроизвольно распределяющийся по зернистому слою, близок к предельному значению. Выявлено, что предельные значения силы тока пропорциональны площади неокисленной поверхности в активном слое зерна.

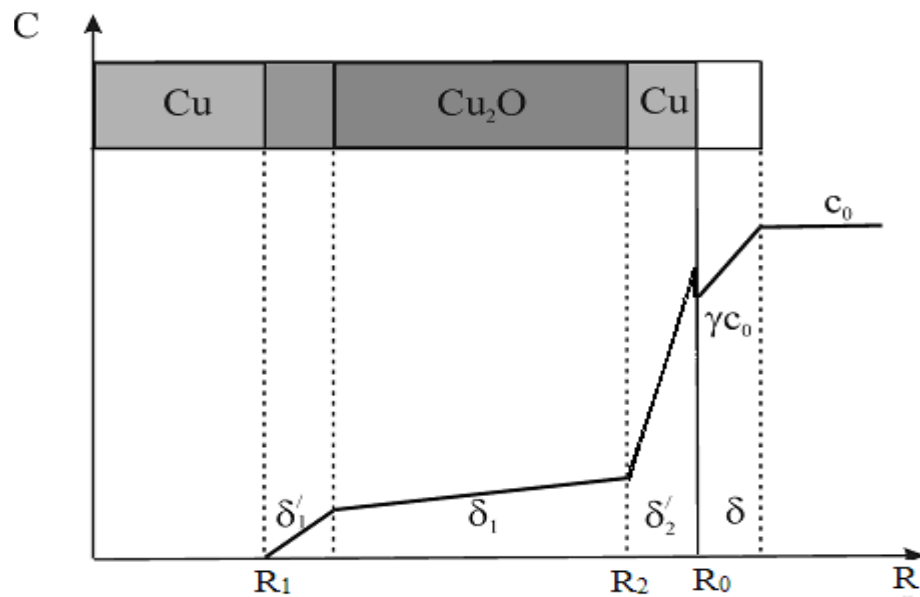
### **6.3. Теоретический расчет динамики редокс-сорбции при электрохимической поляризации нанокompозитов [397, 441-443]**

На основании приведенных выше результатов экспериментального исследования может быть предложен следующий механизм процесса. Предполагаем, что из-за большого градиента потенциала реакция восстановления кислорода электрическим током локализована в тонком приповерхностном слое зерна. Нанокompозит не участвует в электрохимическом процессе вследствие высокого градиента потенциала, а поглощает кислород из-за окисления меди. Тогда вклад стадий электровосстановления и восстановления за счет окисления медных центров в суммарный процесс поглощения кислорода определяется величиной тока и степенью окисления НК.

Фрагменты объема и поверхности зерна НК представлены на рис. 6.11. Пусть величина тока на нем меньше предельного  $I_{lim}$ , рассчитанного на поверхность площадью  $S$ . При  $I/I_{lim} = 1/4$  нереализованный в электрохимическом процессе кислород пойдет на окисление поверхности меди. На площади, заполненной устойчивыми оксидными формированиями с омическим сопротивлением большим, чем у чистой меди, электрохимический процесс идет медленно, он локализуется на неокисленных участках поверхности. Вследствие этого снижается рабочая площадь медных центров в процессе окисления, а истинная плотность тока увеличивается. Процесс окисления меди приостанавливается, когда значение



**Рис. 6.11.** Схема фрагмента гранулы НК и ее поверхности при различных значениях  $I/I_{lim}$ : а – 1/4; б – 1/2; в – 3/4; г – 1.



**Рис. 6.12.** Концентрационный профиль кислорода в катодно поляризуемом зерне НК. Толщины слоев:  $\delta$  – внешнедиффузионного,  $\delta'_2$  – меди восстановленной электрическим током,  $\delta_1$  – оксида меди (I),  $\delta'_1$  – реакции восстановления кислорода на медных центрах,  $R_1$  и  $R_2$  – координаты промежуточной и конечной стадий реакции соответственно.  $c_0$  – концентрация окислителя в растворе,  $\gamma$  – коэффициент равновесного межфазного распределения кислорода.

плотности тока  $i = I/S_{\text{неокисл.}}$  достигнет предельного. В стационарном состоянии  $3/4$  поверхности находится в окисленном и  $1/4$  – в восстановленном виде. При  $I/I_{\text{lim}} = 1/2$  стационарное состояние соответствует участку  $b$ , при  $I/I_{\text{lim}} = 3/4$  –  $в$ , при  $I/I_{\text{lim}} \geq I - z$ . Следовательно, ток является предельным независимо от его величины в стационарном состоянии. Рассмотрим поляризацию слоя в вольтстатическом режиме с распределением тока в соответствии с законом Ома:  $I = U/R$ , где  $U$  - постоянное напряжение, а  $R = R_C + R_M + R_A$ , где  $R_C$  - сопротивление катодной камеры, равное сумме сопротивлений омического  $R_{\text{ом}}$  и лимитирующей стадии  $R_{\text{lim}}$ ,  $R_A$  – сопротивление анодной камеры, а  $R_M$  – сопротивление мембраны. Распределение предельных токов без учета вклада стадии окисления, режима поляризации и состояния поверхности, характеризуется убывающей зависимостью величины  $I_{\text{lim}}$  по высоте слоя [269]. Однако токи на ячейках имеют близкие величины, что подтверждается экспериментом. Поверхность окисляется, так как для лобовых слоев колонки токи меньше предельных. Когда истинная плотность тока достигает предела, скорость реорганизации поверхности резко уменьшается. В дальнейшем процесс контролируют изменения концентрации в системе, вызванные изменениями скорости параллельного процесса окисления меди и перераспределением тока за счет роста омического сопротивления твердой фазы. Из-за того, что электрохимический процесс идет в предельном режиме и локализован на восстановленной поверхности, происходит двойное пространственное разделение восстановления кислорода под током и без него (рис. 6.12). При окислении нанокompозита наблюдается увеличение омической составляющей и снижение скорости поглощения кислорода лобовыми слоями. Выявлено, что на нижних ступенях ток растет, чему способствует высокая площадь неокисленной (активной) поверхности слоев. По всей высоте зернистого слоя токи остаются предельными. Постоянное во времени положение максимума на  $3/4$  высоты зернистого слоя объясняется балансом поступающего и

восстановленного током кислорода. Согласно данным микроскопического анализа такой слой практически не окисляется.

Максимум предельного тока в лобовых слоях достигается при условии полного восстановления оксида меди (I) на поверхности НК, что подтверждено экспериментально. При работе в запредельном режиме окисление нанокompозита прекращается вследствие роста толщины активного слоя. Предельные значения силы тока пропорциональны площади неокисленной поверхности в активном слое, что является основополагающим для пористых электродов и других аналогичных систем [434, 446].

Задача состояла в разделении токовой и бестоковой компонент процесса [443]. Расчеты проводили по теоретической модели динамики редокс-сорбции, которая предложена в главе 4. Основанием для использования данной модели являются:

- а) Тождественность концентрационных профилей кислорода в зерне электронообменника при поляризации и при ее отсутствии (рис. 6.12);
- б) Постоянство скорости реакции кислорода с медью и скорости диффузии в зерне при наличии поляризации и при ее отсутствии.

Таким образом, эксперимент показывает, что редокс-сорбция кислорода происходит как за счет внешнего катодного тока, так и за счет химического окисления металлических наночастиц. Постановка задачи динамики остается в прежнем виде. Скорость перемещения первой границы  $\xi_1 = R_1/R_0$  к центру гранулы рассчитывается аналогично, как и при двухстадийном окислении меди в НК в бестоковых условиях. Отличие заключается в том, что электрохимическая реакция условно рассматривается как повторяющийся процесс электровосстановления кислорода и окисленной меди. Можно выразить скорость электровосстановления кислорода композитом через скорость перемещения границы  $\xi_2 = R_2/R_0$ . Предполагая, что металлическая поверхность окисляется за 0.01 с, а далее мгновенно восстанавливается, можно считать, что электровосстановление идет в

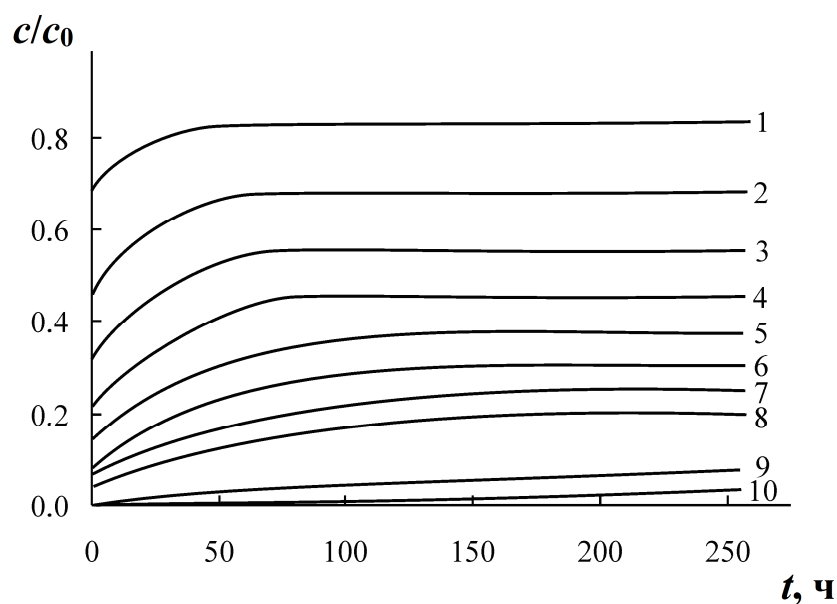
предельном режиме (т.е. со скоростью, соответствующей предельному по кислороду току).

Теоретический расчет динамики редокс-сорбции кислорода при катодной поляризации композита и сопоставление его с экспериментом проводили, используя необходимые комплексы кинетических констант  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{22}$  и  $D_1\gamma$ ,  $D_2\gamma$  и вычисленные по ним другие кинетические параметры процесса (табл. 3.2). Вследствие того, что при катодной поляризации образуется в основном оксид меди (I), для расчета были взяты параметры  $d_{11}$  и  $D_1\gamma$  именно данной стадии. На этом основании принималось, что  $d_{11}=d_{12}=d_{22}$  и  $D_1\gamma=D_2\gamma$ .

Расчетные выходные кривые сорбции кислорода на зернистом слое высотой  $30 \cdot 10^{-2}$  м при продолжительности работы 250 ч представлены на рис. 6.13. Отметим, за указанную продолжительность времени проскок кислорода в фильтрат не наблюдается, что отличается от случая с отсутствием поляризации. Общий вид динамических выходных кривых также отличается под током и без тока. Только при химическом восстановлении кислорода (рис. 4.3) его концентрация на выходе растет до начального значения, достигаемого при полном окислении металлического компонента.

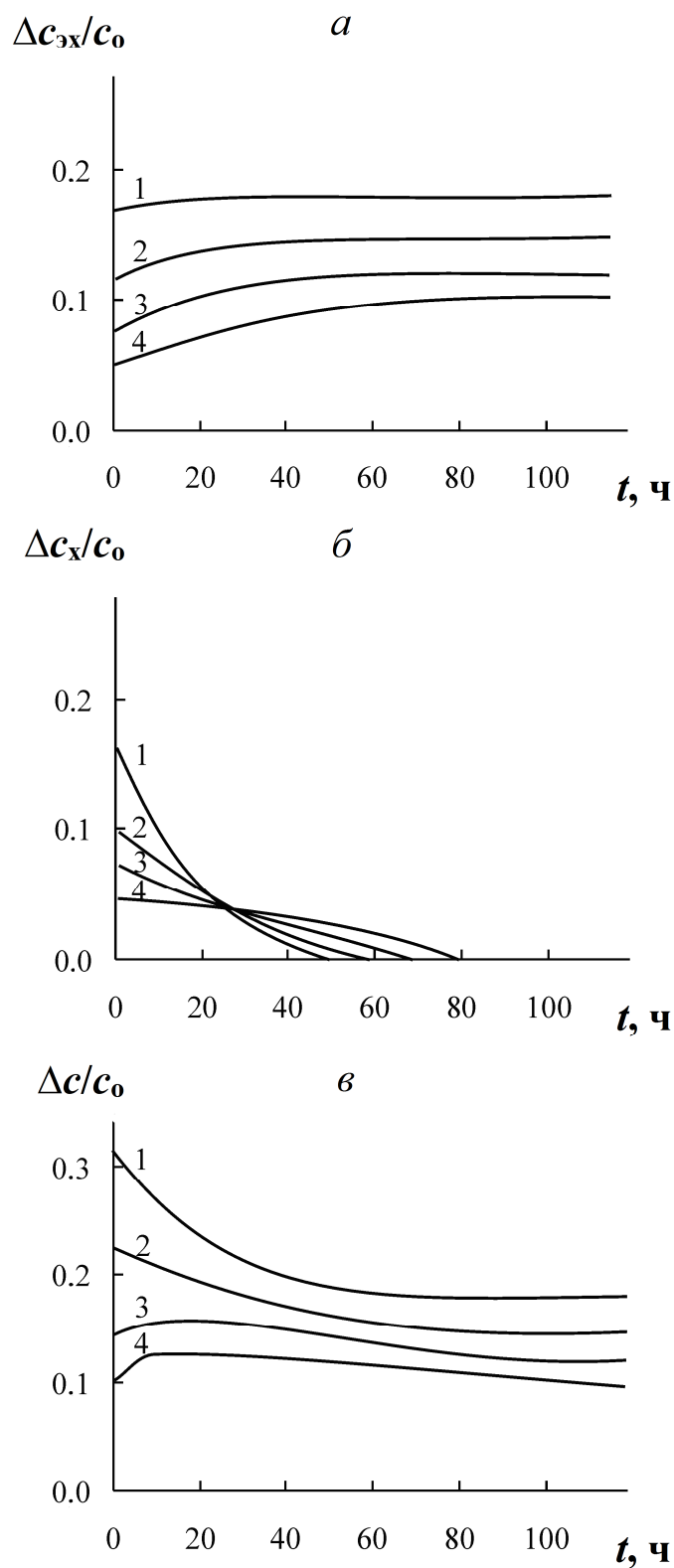
Было выполнено разделение токовой ( $\Delta c_I$ ) и бестоковой ( $\Delta c_{Ox}$ ) компонент процесса. При катодной поляризации предельным током общий вклад электрохимического (рис. 6.14а) и бестокового процессов (рис. 6.14б) определяет суммарное количество кислорода, поглощенное зернистым слоем (рис. 6.14в). Химическое восстановление кислорода прекращается при достижении первым реакционным фронтом центра гранулы, предельный ток на ступени перестает изменяться и количество кислорода, восстанавливаемого слоем, становится постоянным. Из рис. 6.15 видно, что экспериментально полученные данные коррелируют с расчетными, что говорит о объективности предложенной модели.

Таким образом, в данной работе предложен метод расчета динамики электросорбции, в основе которого лежит теория стадийного окисления НК с

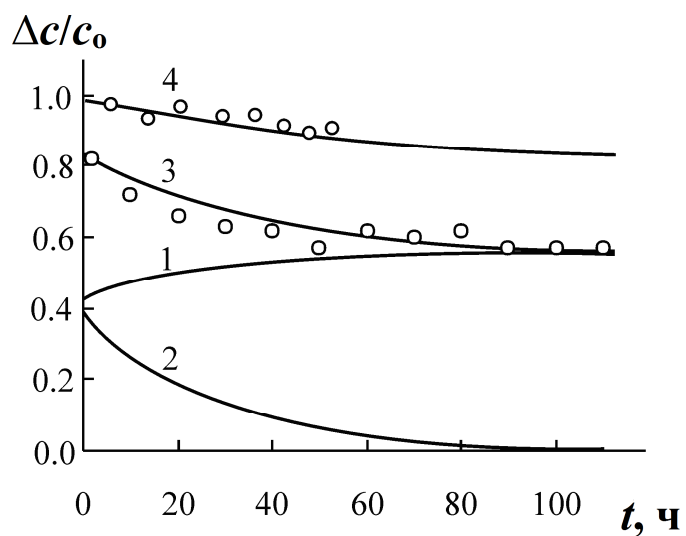


**Рис. 6.13.** Выходные кривые сорбции кислорода при высоте слоя  $\ell \cdot 10^2$ , м: 1 – 1.5; 2 – 3; 3 – 4.5; 4 – 6, 5 – 7.5; 6 – 9; 7 – 10.5; 8 – 12; 9 – 18; 10 – 24. Условия моделирования: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/ дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/ дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.





**Рис. 6.14.** Относительное поглощение кислорода; *a* – за счет электрохимической реакции  $\Delta c_{\text{эx}}/c_0$ ; *б* – за счет саморастворения  $\Delta c_{\text{x}}/c_0$ ; *в* – суммарные кривые  $\Delta c/c_0$ . Высота слоя  $\ell \cdot 10^2$ , м: 1 – (0 – 1.5); 2 – (1.5 – 3); 3 – (3 – 4.5); 4 – (4.5 – 6). Условия моделирования: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м  $c_o = 7.7$  мг/дм<sup>3</sup> ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/ дм<sup>3</sup>),  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.04$  моль/ дм<sup>3</sup>,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.



**Рис. 6.15.** Относительное поглощение кислорода на катодно поляризуемом зернистом слое ЭИ-21-75( $\text{Na}^+$ ): 1 – за счет электрохимической реакции  $\Delta c_{\text{эх}}/c_0$ ; 2 – за счет химического окисления медных центров  $\Delta c_x/c_0$ ; 3 и 4 – суммарные кривые  $\Delta c/c_0$ . Кривые теоретически рассчитанные; точки – экспериментальные. Слой высотой  $\ell \cdot 10^2$ , м: 1,2,3 – 6, 4 – 12;  $u=5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

учётом процесса электровосстановления кислорода и его локализации на поверхности. Установлено экспериментальное подтверждение метода.

#### 6.4. Динамика редокс-сорбции на катодно поляризуемом зернистом слое [447]

Цель данного раздела работы состояла в изучении влияния металлического (Ag, Cu) компонента, размера его частиц, ионной формы полимерной матрицы на динамику редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода на металл-ионообменных нанокompозитах при катодной поляризации.

##### Методика эксперимента

Процесс редокс-сорбции кислорода изучали на гранулированных нанокompозитах серебра и меди на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100С [472] (размер пор 5-100 нм, размер зерен 1.0÷1.2 мм). Восстановление металлов из водных растворов солей проводили различными восстановителями по известным методикам (глава 2). В табл. 6.1 представлены составы растворов ионообменного насыщения и восстановителей металлов.

**Таблица 6.1.**

Составы растворов ионообменного насыщения и восстановления металла в ионообменнике КУ-23.

Металл	Раствор ионообменного насыщения (прекурсор)	Раствор восстановителя металла
Ag	0.187 М AgNO <sub>3</sub> (1.6 М KCl)	0.185 М N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 1 М NaOH
Ag	0.187 М AgNO <sub>3</sub>	0.08 М NaBH <sub>4</sub> + 1.05 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO <sub>4</sub>	0.375 М Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.675 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO <sub>4</sub>	0.08 М NaBH <sub>4</sub> + 1.05 М NaOH

Средний размер кристаллитов металлов находили методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы получали с помощью

дифрактометра ДРОН-3 с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением в интервале углов  $2\theta = 10-110^\circ$  методом сканирования по точкам с шагом  $0.1^\circ$  и временем накопления 6 секунд.

Выбор емкости по металлу (табл. 6.2) проведен с учетом порога перколяции электронной проводимости серебро- и медьсодержащих нанокompозитов. В ходе электрохимических исследований использовались композиты с 7 и 10 посадками указанных металлов соответственно в полимерной матрице с разной ионной формой ( $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ ) [447].

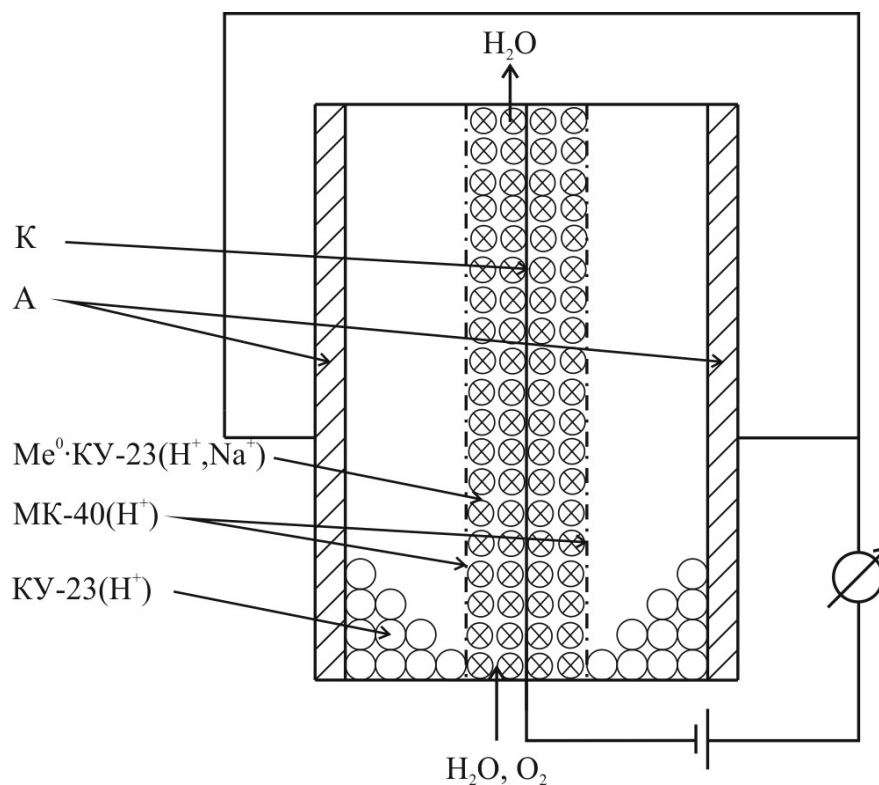
**Таблица 6.2.**

Емкость по металлу  $\varepsilon_{\text{Me}^0}$  нанокompозитов  $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$  и  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ . Ионообменная емкость по противоионам водорода  $\varepsilon_{\text{H}^+} = 1.25$  мэкв/см<sup>3</sup>.

Нанокompозит	Восстановитель металла	Емкость по металлу $\varepsilon_{\text{Me}^0}$ , мэкв/см <sup>3</sup>
$\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$	$\text{N}_2\text{H}_4$	$4.9 \pm 0.1$
$\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$	$\text{NaBH}_4$	$5.2 \pm 0.2$
$\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$9.5 \pm 0.1$
$\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$	$\text{NaBH}_4$	$9.0 \pm 0.2$

Для исследования динамики редокс-сорбции молекулярного кислорода на зернистом слое НК использовали одноступенчатый электролизер, схема которого представлена на рис. 6.16. Высота зернистого слоя составила  $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$  м, полный объем загрузки  $6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, расстояние между катодом и мембранами равно  $5 \cdot 10^{-3}$  м, сечение слоя нанокompозита  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Проток воды через электролизер организован снизу вверх.

Содержание кислорода на выходе из ячейки определяли с помощью анализатора кислорода АКПМ-01, экранированного от внешних магнитных полей. Водородный показатель воды измеряли с помощью иономера Анион 4100. Электрохимическую ячейку поляризовали источником питания постоянного тока Б5-47. Силу поляризующего тока задавали без превышения уровня предельного тока по кислороду и реально без выделения водорода. Продолжительность экспериментов составляла 35 ч. Концентрация



**Рис. 6.16.** Схема трехкамерного одноступенчатого электролизера с насадкой нанокompозита в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде: К – медный проволочный катод, А – графитовые аноды, МК-40 – сульфокатионообменная мембрана в H<sup>+</sup>-форме, КУ-23 – гранулированный сульфокатионообменник в H<sup>+</sup>-форме, нанокompозит Me<sup>0</sup>(Ag<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup>)·КУ-23 – в H<sup>+</sup>- или Na<sup>+</sup>-форме.

кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента путем непрерывной аэрации кислородом воздуха.

### Теоретический расчет силы поляризующего тока

Для расчета силы поляризующего тока был использован теоретический подход. По внешнедиффузионной модели транспорта кислорода были рассчитаны основные рабочие параметры электролизера [269]. Уравнение материального баланса на насыпном зернистом слое НК в условиях стационарного внешнедиффузионного переноса кислорода к поверхности зерен имеет вид

$$u \frac{dc(y)}{dy} = -\frac{3\chi i(y)}{zFR_0}, \quad (6.2)$$

где  $c(y)$  и  $i(y)$  – концентрация растворенного в воде кислорода и плотность поляризующего тока соответственно на расстоянии  $y$  от верхнего уровня зернистого слоя.

Плотность поляризующего тока (в предельном диффузионном режиме) равна плотности предельного диффузионного тока по кислороду  $i(y) = i_{\text{lim}}(y)$ . При этом согласно (5.65) уравнение баланса (6.2) принимает вид

$$u \frac{dc(y)}{dy} = -\frac{3\chi D}{R_0 \delta'} c(y). \quad (6.3)$$

Решение уравнения (6.3) с краевым условием  $c(0) = c_0$  дает экспоненциальное распределение концентрации и предельного диффузионного тока по высоте слоя

$$c(y) = c_0 \exp(-Ay), \quad (6.4)$$

$$i_{\text{lim}}(y) = i_{\text{lim}}(0) \exp(-Ay), \quad (6.5)$$

где  $c_0$  и  $i_{\text{lim}}(0)$  – концентрация растворенного кислорода и предельный диффузионный ток по кислороду на входе зернистого слоя ( $y = 0$ ).

Постоянная  $A$  может быть рассчитана по формуле

$$A = \frac{3\chi i_{\text{lim}}(0)}{zFuR_0c_0}. \quad (6.6)$$

Сила тока, необходимая для восстановления кислорода на слое высотой  $y$ , равна

$$I(y) = I_{\text{com}} [1 - \exp(-Ay)], \quad (6.7)$$

где  $I_{\text{com}}$  – общий (полный) ток, необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя ( $y \rightarrow \infty$ ),

$$I_{\text{com}} = zFSuc_0, \quad (6.8)$$

$S$  – площадь сечения зернистого слоя.

При гальваностатическом режиме поляризации максимальная допустимая плотность задаваемого стационарного тока  $i_{\text{st}}$  не может быть больше плотности предельного диффузионного по кислороду тока на выходе из слоя  $i_{\text{lim}}(\ell)$  (на конце зернистого слоя высотой  $\ell$ ). В данных условиях относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя и плотность стационарного тока определяются соотношением

$$\frac{c(\ell)}{c_0} = \frac{i_{\text{lim}}(\ell)}{i_{\text{lim}}(0)} = \frac{1}{1 + A\ell}, \quad (6.9)$$

а максимальная сила тока, необходимая на восстановление кислорода на зернистом слое заданной высоты,

$$\frac{I_{\text{lim}}(\ell)}{I_{\text{com}}} = \frac{A\ell}{1 + A\ell}. \quad (6.10)$$

Вычисленные параметры работы электролизера приведены в табл. 6.3. Расчет при различных скоростях протока воды выполняли, используя соотношение [448]

$$\frac{u_1^{1/3}}{u_2^{1/3}} = \frac{\delta_2}{\delta_1}. \quad (6.11)$$

С ростом скорости протока воды происходит уменьшение толщины диффузионного слоя вокруг каждого сферического зерна НК, из-за чего происходит повышение плотности предельного диффузионного тока, что в

свою очередь уменьшает постоянную  $A$ . Таким образом, с ростом скорости протока воды увеличивается также и концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя нанокompозита.

**Таблица 6.3.**

Расчетные показатели электровосстановления кислорода на зернистом слое нанокompозита металл-ионообменник с различной скоростью протока воды. Высота слоя  $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$  м, сечение  $S = 1.1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $\chi = 0.63$ ,  $R_0 = 6 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>.

Скорость протока воды $u \cdot 10^2$ , м/с	Толщина диффузионного слоя, расчет по уравнению (6.15) $\delta \cdot 10^4$ , м	Плотность предельного тока в лобовом слое $-i_{\text{lim}}(0)$ , А/м <sup>2</sup>	Постоянная в уравнении (6.10) $A \cdot 10^2$ , м <sup>-1</sup>	Общий ток, расчет по уравнению (6.12) $-I_{\text{com}} \cdot 10^3$ , А	Стационарный ток, расчет по уравнению (6.14) $-I_{\text{st}}^{\text{расч}} \cdot 10^3$ , А	Относительная концентрация кислорода на выходе, расчет по уравнению (6.13) $c(\ell)/c_0$
0.028	5.4	0.65	0.788	2.9	2.4	0.17
0.083	3.8	0.80	0.327	8.5	5.6	0.34
0.230	2.7	1.03 [269]	0.151	22.8	10.8	0.52

### Экспериментальные исследования

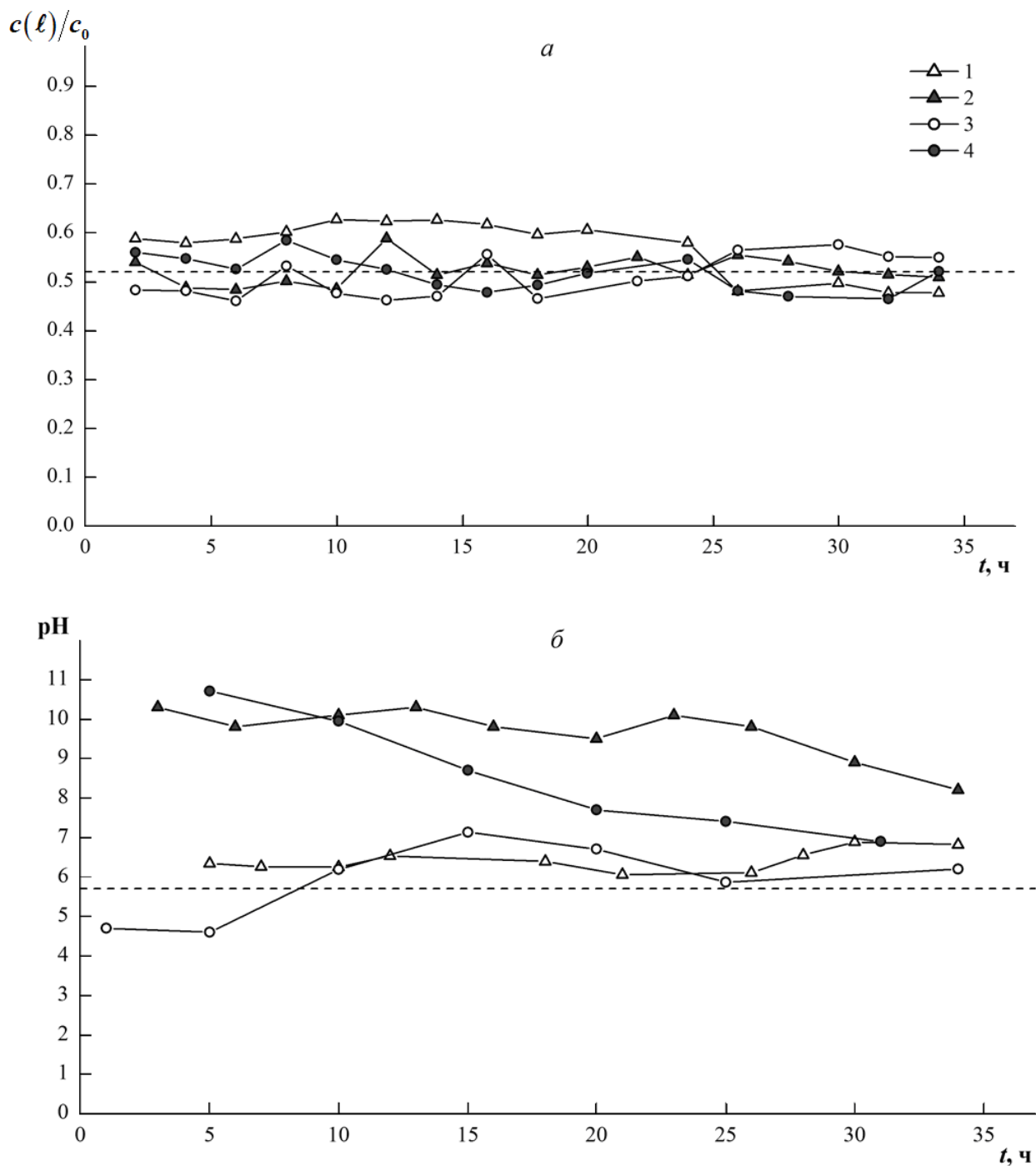
В случае гальваностатической поляризации зернистого слоя стационарным током от катода концентрация кислорода по высоте электролизера будет изменяться. В таком случае задать ток, равный предельному диффузионному, возможно лишь исходя из концентрации кислорода на выходе из слоя нанокompозита, поскольку превышение тока будет приводить к электролитическому разложению воды с выделением газообразного водорода. При поляризации нижней части зернистого слоя предельным током на всей остальной части слоя поляризация будет проходить в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, в результате чего вклад будут вносить внутренние стадии.



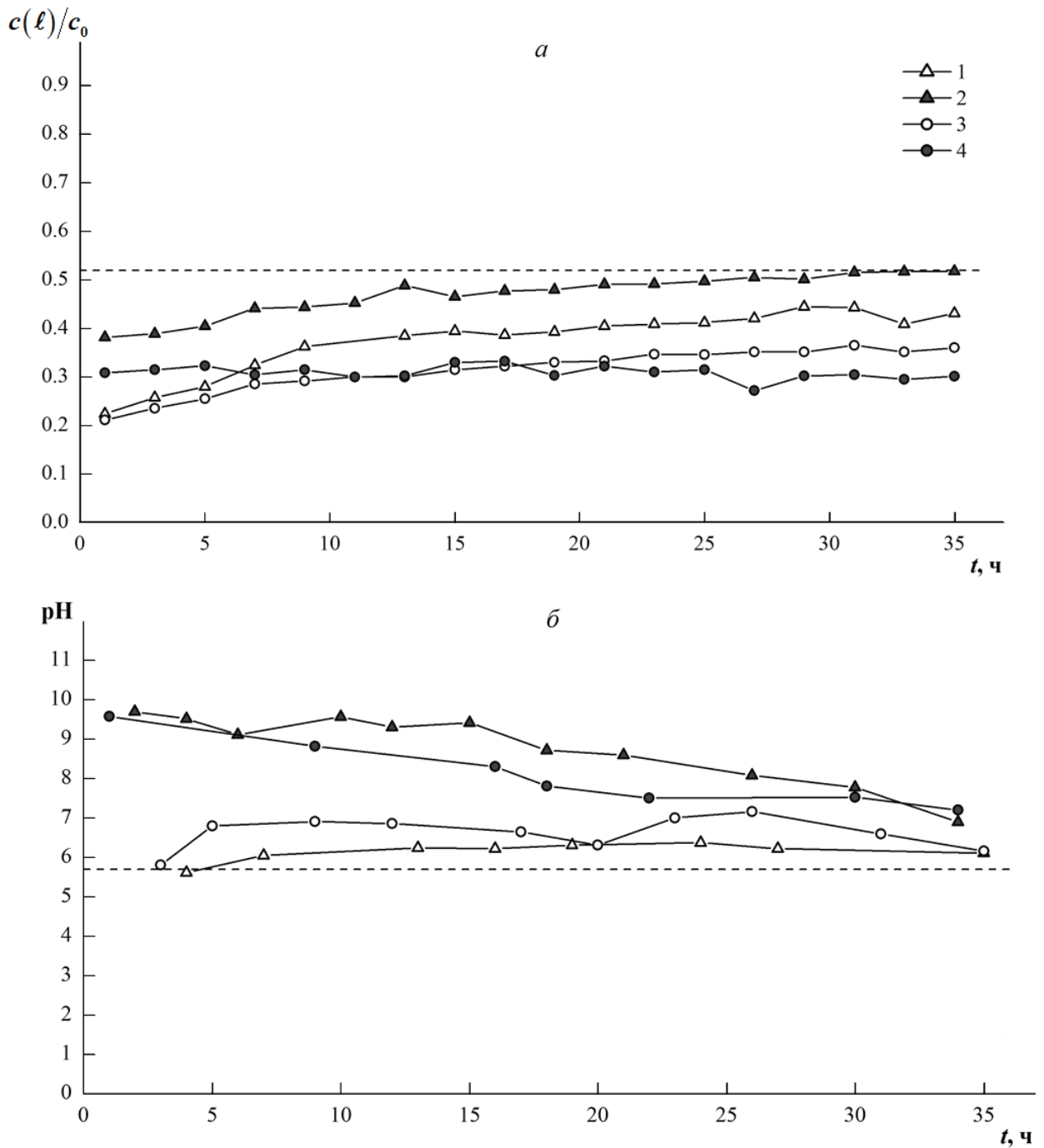
На рис. 6.17 и 6.18 изображены динамические выходные кривые редокс-сорбции растворенного в воде кислорода и рН воды на выходе при катодной поляризации сплошного зернистого слоя нанокомпозитов  $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$  и  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$  в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -формах, синтезированных различными восстановителями. Ход процесса на нанокомпозитах  $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$  указывает на удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических результатов (рис. 6.17а). В течение всего эксперимента уровень концентрации кислорода на выходе из слоя практически постоянен. Величина рН воды во время эксперимента имеет характерную зависимость от состояния ионной формы матрицы (рис. 6.17б). Для композитов в  $\text{H}^+$ -форме водородный показатель воды на выходе остается на уровне значений исходной воды. В то же время  $\text{Na}^+$ -форма вызывает рост рН до 9.5 в начальный период эксперимента и последующее снижение рН среды практически до уровня входящей в электролизер воды, связанное с переходом матрицы в  $\text{H}^+$ -форму.

Для нанокомпозитов  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$  содержание кислорода на выходе в течение эксперимента увеличивается, постепенно достигая постоянного значения (рис. 6.18а). рН выходящей из электролизера воды изменяется в зависимости от времени проведения процесса так же, как и на серебросодержащих композитах (рис. 6.18б). В табл. 6.4. представлены результаты поляризации в гальваностатическом режиме током, соответствующим предельному диффузионному току на выходе из зернистого слоя нанокомпозита.

Ко времени завершения эксперимента имеет место стабилизация концентрации кислорода  $c(\ell)/c_0$ . Для композитов на основе серебра установившаяся относительная концентрация  $c(\ell)/c_0 = 0.47\div 0.55$  близка к теоретически рассчитанной  $c(\ell)/c_0 = 0.52$ . Уменьшение размера серебряных наночастиц серебра в 2 раза (табл. 6.4) для композитов, синтезированных



**Рис. 6.17.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода  $c(l)/c_0 - t$  (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя  $Ag^0 \cdot KU-23$ , полученного различными восстановителями: 1 – H<sup>+</sup>-форма, 2 – Na<sup>+</sup>-форма, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 3 – H<sup>+</sup>-форма, 4 – Na<sup>+</sup>-форма, NaBH<sub>4</sub>. Пунктиром обозначены: а – относительная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (6.13); б – pH исходной воды. Скорость протока воды  $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$  м/с.



**Рис. 6.18.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода  $c(t)/c_0 - t$  (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ , полученного различными восстановителями: 1 – H<sup>+</sup>-форма, 2 – Na<sup>+</sup>-форма, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 3 – H<sup>+</sup>-форма, 4 – Na<sup>+</sup>-форма, NaBH<sub>4</sub>. Пунктиром обозначены: а – относительная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (6.13); б – pH исходной воды. Скорость протока воды  $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$  м/с.

различными восстановителями, практически не изменяет выходную концентрацию кислорода.

**Таблица 6.4.**

Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокompозитов  $\text{Me}^0\cdot\text{KY-23}$  с разной ионной формой матрицы.  $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$  м,  $S = 1.1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, рН воды на входе 5.7,  $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$  м/с. Расчетный стационарный ток  $I_{st}^{расч} = -10.8 \cdot 10^{-3}$  А, экспериментальный стационарный ток  $I_{st} = -11 \cdot 10^{-3}$  А. Время эксперимента 35 ч.

Нанокompозит	Восстановитель металла	Средний размер частиц металла $d$ , нм	рН воды на выходе	Относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя $c(\ell)/c_0$	
				Расчет по уравнению (6.9)	Эксперимент
$\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}(\text{H}^+)$	$\text{N}_2\text{H}_4$	104	$6.5 \pm 0.5$	0.52	$0.47 \pm 0.06$
$\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}(\text{Na}^+)$	$\text{N}_2\text{H}_4$	104	$8.5 \pm 1.1$		$0.50 \pm 0.07$
$\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}(\text{H}^+)$	$\text{NaBH}_4$	63	$5.5 \pm 0.9$		$0.55 \pm 0.06$
$\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}(\text{Na}^+)$	$\text{NaBH}_4$	63	$7.1 \pm 0.7$		$0.50 \pm 0.07$
$\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}(\text{H}^+)$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	62	$6.0 \pm 0.3$		$0.41 \pm 0.03$
$\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}(\text{Na}^+)$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	62	$7.8 \pm 1.1$		$0.44 \pm 0.05$
$\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}(\text{H}^+)$	$\text{NaBH}_4$	55	$6.1 \pm 0.5$		$0.35 \pm 0.02$
$\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}(\text{Na}^+)$	$\text{NaBH}_4$	55	$7.5 \pm 0.6$		$0.30 \pm 0.04$

Для медьсодержащих композитов характерна пониженная относительная концентрация кислорода  $c(\ell)/c_0 = 0.30 \div 0.44$  на выходе из зернистого слоя. Различие полученных результатов с теоретически рассчитанным значением связано, по-видимому, с проявлением внутренних стадий. На поверхности серебра и меди в кислых средах, помимо целевого процесса электровосстановления кислорода, возможно протекание комплекса электрохимических реакций таких, как ионизация металла и восстановление продуктов его окисления [197, 449, 450]. Скорость саморастворения таких металлов неодинакова, при переходе от компактного металла к наноразмерным частицам увеличивается скорость саморастворения [428], что влияет на поведение композиционного материала в реакции восстановления

кислорода. Следовательно, различная химическая активность композитов серебра и меди является определяющим фактором в уровнях  $c(\ell)/c_0$ . Вероятно, уровень кислорода на выходе из электролизера при дальнейшем проведении процесса будет расти по мере химического окисления медных наночастиц и достигнет в итоге значений, зафиксированных на серебро-содержащем композите.

Наиболее вероятные пути протекания процесса восстановления кислорода на зернистом слое нанокompозита  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$  при гальваностатической поляризации можно представить в виде схемы (5.66). При окислении наночастиц меди зернистого слоя, который поляризуется током, образуются противоионы меди (I) и (II) или оксиды меди (I) и (II). При катодной поляризации возможно их восстановление. Электровосстановление кислорода протекает до воды ( $\text{H}^+$ -форма нанокompозита) или до гидроксид-ионов ( $\text{Na}^+$ -форма).

Обнаруженное при поляризации нанокompозитов в  $\text{Na}^+$ -форме снижение рН воды на выходе из зернистого слоя до значений, близких к входным, связано с постепенным переходом матрицы в  $\text{H}^+$ -форму за счет вытеснения ионов  $\text{Na}^+$  постоянно поступающими из анодных отделений ионами  $\text{H}^+$ , электролитически образующимися при анодном разложении воды.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что степень редокс-сорбции кислорода при катодной поляризации нанокompозитов достигает постоянного значения с течением времени. Для нанокompозитов, содержащих серебро, количество растворенного молекулярного кислорода на выходе из зернистого слоя близко к теоретически рассчитанному. Более низкая концентрация характерна для нанокompозитов, содержащих медь, что связано с повышенной скоростью саморастворения наночастиц меди вследствие проявления размерного фактора. Водородная ионная форма нанокompозита обеспечивает постоянство рН воды. Процесс на нанокompозитах в  $\text{Na}^+$ -форме

характеризуется постепенным переходом матрицы в  $H^+$ -форму вследствие вытеснения противоионов натрия под действием потока катионов водорода из анодного отделения, что сопровождается ростом рН в начальный период эксперимента.

### **6.5. Динамика редокс-сорбция кислорода на катодно поляризуемом многоступенчатом зернистом слое [451, 452]**

В настоящем разделе работы предполагается реализовать условия, максимально приближенные к предельному внешнедиффузионному току, что возможно достигнуть путем разделения зернистого слоя нанокompозита на тонкие по высоте слои и электрохимической поляризации каждого слоя током, близким к предельному. Цель работы состояла в экспериментальном исследовании процесса редокс-сорбции кислорода, растворенного в деионизованной воде, на нанокompозите металл-ионообменник в режиме послойной катодной поляризации и сопоставлении с теоретическим расчетом.

#### **Методика эксперимента**

Изучение электровосстановления кислорода проводилось на нанокompозите медь-ионообменник. Осаждение металла проводилось в зернистый макропористый сульфокатионообменник КУ-23 15/100С (размер пор 5-100 нм, размер зерен  $1.0 \pm 0.2$  см). Восстановление проводили дитионитом натрия. Емкость нанокompозитов по меди составила  $10 \pm 1$  ммоль-экв/см<sup>3</sup>. Методом просвечивающей микроскопии найдены частицы меди размером 5÷10 нм [389]. Образцы нанокompозитов были взяты в  $H^+$ -ионной форме.

Исследования проводились в деионизованной воде, насыщенной кислородом воздуха. Концентрация растворенного кислорода  $c_0$ , которая устанавливалась в соответствии с его содержанием в газовой фазе,

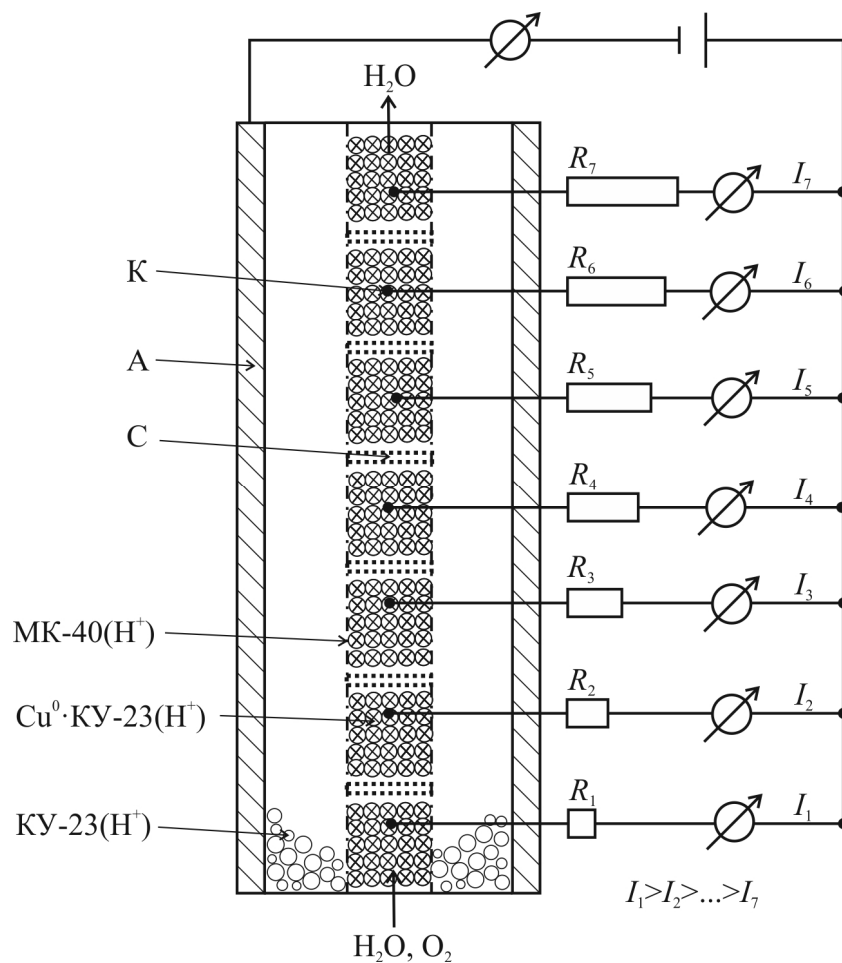
составляла  $7.8 \pm 0.2$  мг/л. Концентрацию растворенного в воде кислорода определяли кислородомером К-215 с точностью 0.02 мг/л. Катодную поляризацию проводили от универсального источника питания Б5-48. Силу тока регистрировали универсальным высокоомным вольтметром-миллиамперметром В7-58/1.

Обескислороживание проводили в электролизере специальной конструкции (рис. 6.19). Электролизер изготовлен из полимерного материала и состоит из катодного и анодного отделений, разделенных катионообменной мембраной МК-40. Катодное отделение было разделено горизонтальными инертными сетчатыми перегородками на 7 одинаковых частей (ступени). Общая высота  $L$  составляла  $10.5 \cdot 10^{-2}$  м, а высота каждой ступени катодного отделения составляла  $1.5 \cdot 10^{-2}$  м, сечение  $3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Катодное отделение заполняли свежесинтезированным композитом  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$  в  $\text{H}^+$ -форме. Анодное отделение заполнили сульфокатионообменником КУ-23 в  $\text{H}^+$ -форме для обеспечения ионной проводимости [452]. Катоды были выполнены из медных пластин, анод – из графита. Через катодное и анодное отделение пропускали дистиллированную воду с растворенным в ней молекулярным кислородом. Линейная скорость  $u$  прохождения воды через зернистый слой оставляла  $0.23 \cdot 10^{-2}$  м/с (объемная скорость 2.5 л/ч).

Поляризацию выполняли в гальваностатическом режиме. Начальную величину поляризующего тока подбирали с условием, чтобы процесс электровосстановления кислорода не сопровождался разложением воды. Для этого проводили предварительный расчет силы поляризующего тока электровосстановления кислорода в режиме предельных диффузионных условий.

### **Теоретический расчет силы поляризующего тока**

Рассмотрим теоретические закономерности редокс-сорбции кислорода на зернистом слое НК, разделенном на отдельные ступени высотой  $\ell$  [451].



**Рис. 6.19.** Схема многоступенчатого электролизера с насадкой зернистого НК в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде: К – медные проволочные катоды, А – аноды из платинированного титана, МК-40 – сульфокатионообменная мембрана в  $H^+$ -форме, КУ-23 – гранулированный сульфокатионообменник в  $H^+$ -форме,  $Me^0 \cdot КУ-23$  – наноккомпозит,  $R$  – резисторы с изменяемым сопротивлением,  $R_j$  – сопротивление  $j$ -ступени,  $I_j$  – сила тока на  $j$ -ступени.



Пусть общая высота зернистого слоя  $L$ , высота каждой ступени  $\ell = \frac{L}{n}$ , где  $n$  – число ступеней, плотность тока на  $j$ -ой ступени  $i_j$ . В этом случае на выходе из зернистого слоя выполняется соотношение

$$\frac{c(L)}{c_0} = \left(1 + A \frac{L}{n}\right)^{-n}. \quad (6.12)$$

По такому же закону изменяется плотность поляризующего тока

$$\frac{i_{\text{lim}}(L)}{i_{\text{lim}}(0)} = \left(1 + A \frac{L}{n}\right)^{-n}. \quad (6.13)$$

Соответственно общая сила максимально возможного стационарного тока на весь слой равна

$$\frac{I_{\text{lim}}(L)}{I_{\text{com}}} = 1 - \left(1 + A \frac{L}{n}\right)^{-n}, \quad (6.14)$$

а сила максимально возможного стационарного тока, задаваемого на каждую  $j$ -ступень, равна

$$I_j = I_{\text{com}} A \frac{L}{n} \left(1 + A \frac{L}{n}\right)^{-j}. \quad (6.15)$$

Проведем теоретический расчет параметров процесса редокс-сорбции кислорода при заданных условиях эксперимента. Расчет по уравнению (6.8) даёт значение общего тока  $I_{\text{com}}$ , необходимого для полного восстановления кислорода при определенной скорости протока. Для заданных величин: скорость протока воды  $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$  м/с, площадь сечения зернистого слоя  $S = 3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>,  $c_0 = 2.5 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>, значение  $I_{\text{com}} = -63 \cdot 10^{-3}$  А.

Расчет стационарного тока на зернистом слое проводили по уравнению (6.14). При выбранных для эксперимента высоте слоя  $L = 10.5 \cdot 10^{-2}$  м и числе ступеней  $n = 1$  ток не может превышать  $-12 \cdot 10^{-3}$  А (табл. 6.5). Если ток взять больше, то на верхних слоях он ниже предельного, а на нижних слоях будет выделяться водород. Повысить величину стационарного тока возможно, если разделить весь зернистый слой по высоте на тонкие слои (ступени). В таком случае каждую ступень можно поляризовать разными токами в соответствии

с различной концентрацией кислорода, выходящей из слоя. Таким путем можно организовать процесс в ступенчато поляризуемом зернистом слое.

Исходя из теоретических расчетов установлено, что с увеличением количества ступеней при одинаковой суммарной высоте слоя наблюдается рост поляризующего тока, который в пределе должен приближаться к общему току  $I_{com}$  (табл. 6.5).

**Таблица 6.5.**

Расчетные значения предельного тока  $I_{lim}(L)$ , и относительной концентрации кислорода  $c(L)/c_0$  от числа ступеней  $n$  при параметрах эксперимента  $I_{com} = -63 \cdot 10^{-3}$  А,  $A = 0.151 \cdot 10^2$  м<sup>-1</sup>,  $i_{lim}(0) = -1$  А/м<sup>2</sup> [269].

Число ступеней, $n$	Стационарный ток, расчет уравнению (6.18) $-I_{st}(L)$ , мА	Относительная концентрация O <sub>2</sub> на выходе, расчет по уравнению (6.16) $c(L)/c_0$
1	12	0.39
2	43	0.31
7	48	0.24
21	49	0.22
$\infty$	63	0.00

Также с увеличением количества ступеней наблюдается уменьшение концентрации растворенного кислорода на выходе. При экспериментально заданной высоте слоя 10.5 см оптимальным является конструкция катодной камеры, в которой зернистый слой разделен по высоте на 7 ступеней. Дальнейшее дробление зернистого слоя дает сравнительно малое уменьшения выходной концентрации кислорода (рис. 6.20).

Расчетные значения стационарных токов для каждой  $j$ -ступени, выполненные по уравнению (6.15) для отдельных ступеней при  $n = 7$ , представлены в табл. 6.6.

**Таблица 6.6.**

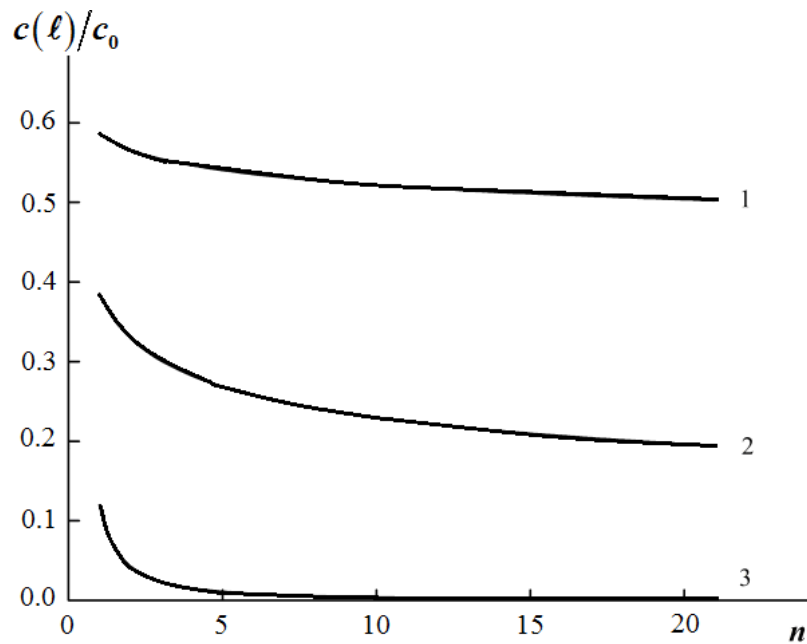
Расчетные значения тока  $I_j$ , задаваемого на каждую  $j$ -ю ступень, и относительные концентрации кислорода  $c(L)/c_0$  на выходе из ступеней.

Номер ступени $J$	Стационарный ток, расчет по уравнению (6.19), $-I_j \cdot 10^{-3}$ , А	Относительный уровень кислорода на выходе из ступени, расчет по уравнению (6.16), $c(L)/c_0$
1	11.6	0.82
2	9.5	0.66
3	7.7	0.54
4	6.3	0.44
5	5.1	0.36
6	4.2	0.29
7	3.4	0.25

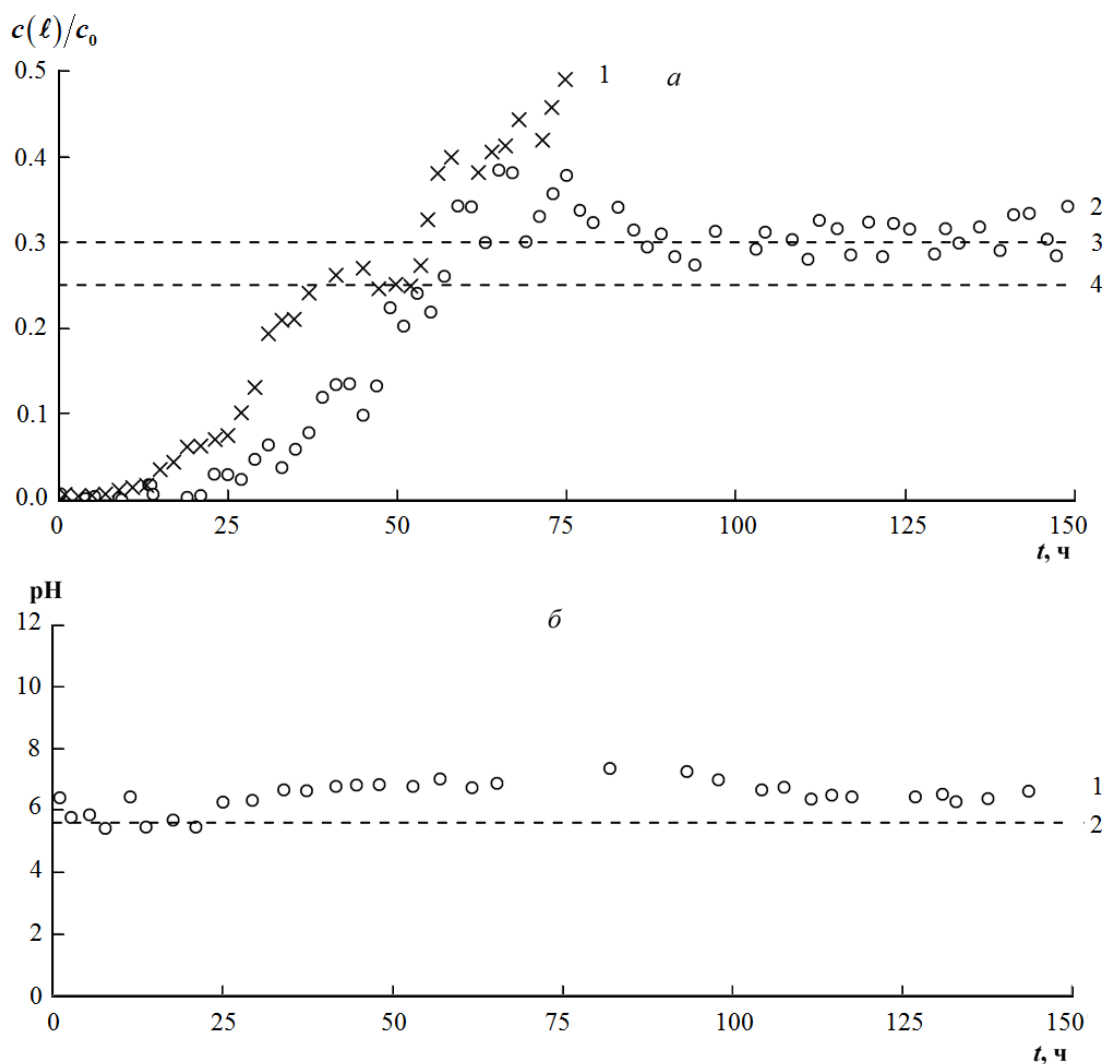
### Экспериментальные исследования

Исследование динамики восстановительной сорбции кислорода в режиме поляризации, близком к предельному диффузионному по кислороду по всей высоте зернистого слоя композита, проводили в семиступенчатом сорбционно-мембранном электролизере [451, 452].

На рис. 6.21 представлено изменение концентрации кислорода  $c(L)$  на выходе из зернистого слоя общей высотой  $L$  по отношению к входной концентрации  $c_0$  в процессе непрерывного восстановления молекулярного кислорода из воды. Предварительно была снята выходная кривая редокс-сорбции кислорода без пропуска электрического тока ( $I = 0$ ). В отсутствие поляризации концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя постоянно возрастала (кривая 1). В тоже время при катодной поляризации в течение длительного периода времени (более 150 часов) содержание кислорода на выходе из зернистого слоя было достаточно мало (кривая 2) и находилось даже несколько ниже теоретически рассчитанного (кривая 3).



**Рис. 6.20.** Расчетная зависимость относительной концентрации  $O_2$  на выходе  $c(L)/c_0$  от числа ступеней  $n$  зернистого слоя при разных скоростях потока воды  $u \cdot 10^2$ , м/с: 1 – 0.5; 2 – 0.23; 3 – 0.046. Расчет по уравнению (6.12), где постоянная  $A$ ,  $см^{-1}$ : 1 – 0.065, 2 – 0.151, 3 – 0.7. Общая высота слоя  $L = 10.5$  см.



**Рис. 6.21.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода  $c(L)/c_0-t$  (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя  $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$  в 7-ступенчатом электролизере общей высотой  $L$ : 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током; 3 – уровень редокс-сорбции, рассчитанный по экспериментальному стационарному току  $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L) = -42 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ ; 4 – уровень редокс-сорбции, рассчитанный по предельному току  $I_{\text{lim}}(L)$ ,  $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L)/I_{\text{lim}}(L) = 0.9$ .

В начальный период ( $t < 50$  ч) эксперимента при поляризации стационарным током  $I_{st}^{exp}(L) = -42 \cdot 10^{-3}$  А выходная концентрация кислорода растет аналогично тому, как это происходит при редокс-сорбции на неполяризуемом слое (рис. 6.21а, кривая 1). По мере химического окисления металлических наночастиц и снижения вклада внутренних стадий происходит проскок кислорода в воду, вытекающую из зернистого слоя общей высотой  $L$ . При дальнейшей поляризации (50-150 ч) степень редокс-сорбции остается на практически постоянном уровне, который соответствует суммарному значению токов  $I_{st}^{exp}(L)$ , заданных экспериментально на каждую ступень зернистого слоя. Эти значения составляли ~90% от максимально возможного тока  $I_{lim}(L)$ , соответствующего суммарному значению предельных диффузионных токов на выходе каждой ступени  $I_j$  (табл. 6.6).

В процессе поляризации значение рН воды на входе оставалось практически неизменным (рис. 6.21б). Нанокompозит в водородной форме обеспечивал постоянство рН воды, прошедшей через катодное отделение электролизера. Значения рН воды на выходе и входе остаются близки, поскольку необходимые для электровосстановления ионы водорода поступают в эквивалентном протекающему току количестве от анодного окисления молекул воды, проходя в качестве противоионов по фиксированным группамполимерной матрицы КУ-23 и ионообменной мембраны МК-40.

Результаты послойной поляризации представлены в табл. 6.7. Как следует из таблицы, имеет место удовлетворительное соответствие теоретического и экспериментального значения  $c(L)/c_0$ . Несколько заниженная экспериментальная концентрация свидетельствует о дополнительном процессе, помимо электровосстановлении кислорода.

Возникает вопрос о вкладе внутренних стадий в скорость редокс-сорбции кислорода в зависимости от величины поляризующего тока.

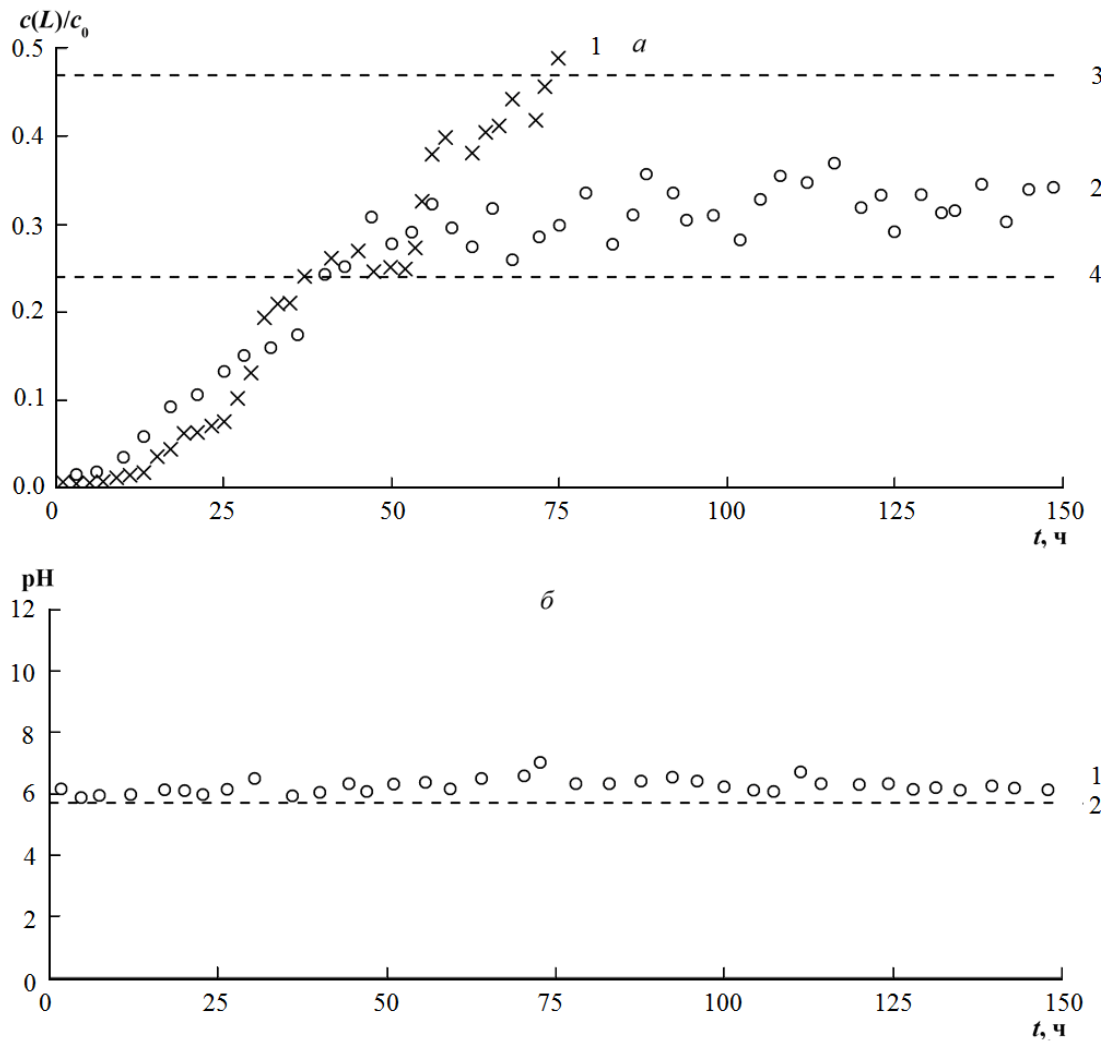
Выходная кривая редокс-сорбции кислорода из воды и изменение рН в процессе электрохимической поляризации нанокompозита  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$  при меньшем токе, чем предельный диффузионный ток на конце слоя, представлена на рис. 6.22. Несмотря на поляризацию зернистого слоя током, составляющим  $\sim 70\%$  от максимального, относительная выходная концентрация кислорода в воде остается такой же, как и при максимальном токе, равном предельному диффузионному току на выходе из слоя (табл. 6.7). Это подтверждает предположение о существенной роли внутренних стадий – диффузии кислорода в порах полимерной матрицы и химической реакции окисления наночастиц металла в случае проведения процесса в диффузионно-кинетическом режиме.

**Таблица 6.7.**

Динамические параметры процесса редокс-сорбции кислорода на электрохимически поляризованном зернистом слое  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ . Время эксперимента 150 ч.

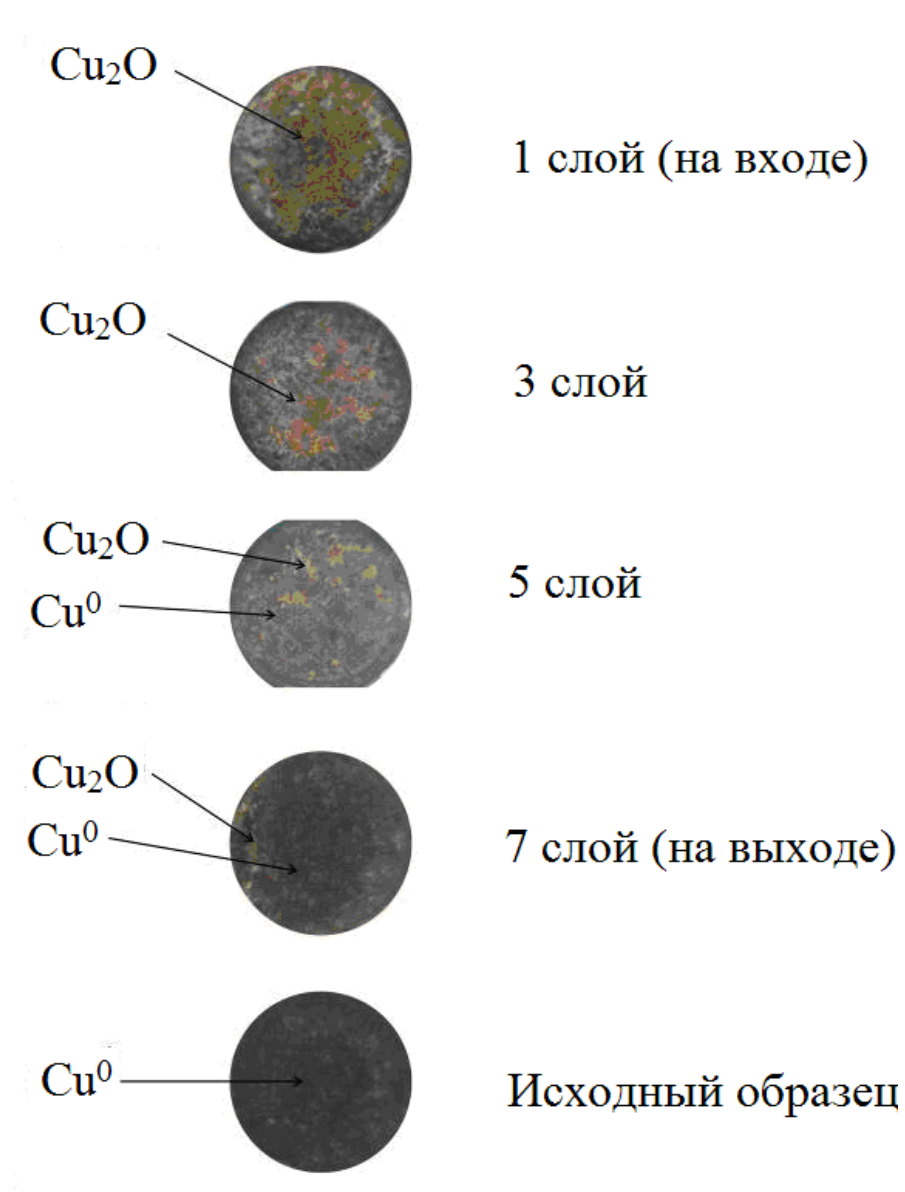
Высота слоя $L \cdot 10^2$ , м	Число ступеней $n$	Высота ступени $\frac{L}{n} \cdot 10^2$ , м	Общий ток $-I_{com} \cdot 10^3$ , А	Стационарный ток		Относительный уровень концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя $c(L)/c_0$		
				Расчетный максимальный $-I_{lim}(L) \cdot 10^3$ , А	Экспериментальный $-I_{st}^{exp}(L) \cdot 10^3$ , А	Расчет по $I_{lim}(L)$	Расчет по $I_{st}^{exp}(L)$	Эксперимент
10.5	7	1.5	63	48	42	0.25	0.30	0.29±0.05
					33		0.47	0.31±0.05

На рис. 6.23 изображены срезы гранул нанокompозита, взятые из различных ступеней зернистого слоя НК после 150 часов поляризации его в диффузионно-кинетическом режиме. Показано, что в верхних частях зернистого слоя (на входе воды, насыщенной кислородом) зерна практически полностью окислены, на нижних ступенях затронуты только приповерхностные слои гранул. Микрофотографии подтверждают, что



**Рис. 6.22.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода  $c(L)/c_0-t$  (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя НК  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$ : в 7-ступенчатом электролизере общей высотой  $L$ : 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током; 3 – уровень редокс-сорбции, рассчитанный по экспериментальному стационарному току  $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L) = -33 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ ; 4 – уровень редокс-сорбции, рассчитанный по предельному току  $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L)/I_{\text{lim}}(L)=0.7$ .





**Рис. 6.23.** Фотографии срезов зерен нанокompозита по ступеням зернистого слоя после его поляризации в течение 150 часов,  $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L)/I_{\text{lim}}(L)=0.7$ . Увеличение 100х.

кислород восстанавливается не только благодаря катодной поляризации, но и за счет дисперсного металлического компонента композита. По мере окисления медных центров материала химическая активность падает, и процесс практически полностью обуславливается электрохимической реакцией восстановления кислорода, его концентрация на выходе из слоя в данных условиях стабилизируется

### Механизм процессов в сорбционно-мембранном электролизере

При стабилизации процесса при катодной поляризации зернистого слоя нанокompозита кислород в основном восстанавливается электрохимически.

Процессы, протекающие при поляризации в сорбционно-мембранном электролизере, можно представить в следующем виде (рис. 6.24):

- на анодах из платинированного титана окисление воды идет согласно реакции



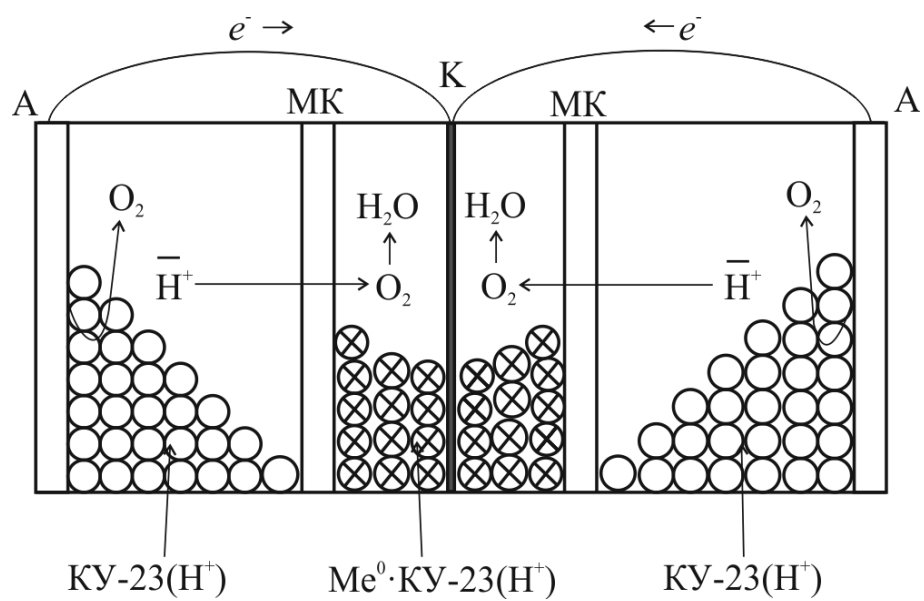
Черта над  $\text{H}^+$  означает, что ион находится в виде противоиона в ионообменной матрице;

- перенос противоионов  $\bar{\text{H}}^+$  через сульфокатионообменную мембрану из анодных отделений в катодное;

- на медных катодах с засыпкой  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$  восстановление кислорода. Образовавшиеся на аноде ионы водорода проходят через катионообменную мембрану и как противоионы участвуют в электровосстановлении кислорода на металлсодержащем нанокompозите



- саморастворение наночастиц меди за счет кислорода и противоионов водорода ионообменной матрицы с образованием ионов меди, сорбирующихся на фиксированных сульфогруппах, и обратное восстановление катодным током согласно (5.66). Самопроизвольная ионизация наночастиц меди под действием кислорода и противоионов



**Рис. 6.24.** Схема процессов в сорбционно-мембранном электролизере с насадкой зернистого слоя нанокompозита Me<sup>0</sup>·КУ-23(H<sup>+</sup>): А – анод, К – катод, МК – сульфокатионообменная мембрана.

водорода с локализацией образовавшихся ионов меди возле фиксированных групп  $-\text{SO}_3^-$  обеспечивает дополнительное поглощение кислорода;

- побочное выделение водорода



В целом, по результатам длительных испытаний установлена возможность непрерывного поддержания уровня кислорода на выходе из ступенчато поляризуемого зернистого слоя нанокompозита. Устойчивость обеспечивается одновременным восстановлением окислителя за счет электрического тока и химической активности нанодисперсных частиц меди.

## 6.6. Выводы

1. Сформированы представления об эволюции металл-ионообменной нанокompозитной системы в реакции электровосстановления кислорода как многостадийном процессе, в котором вследствие катодной поляризации преобладающей становится стадия внешней диффузии кислорода и тормозится химическая реакция окисления металлического компонента. Теоретически и экспериментально показана определяющая роль электрического тока как фактора выведения процесса восстановления кислорода во внешнедиффузионную область. Это дает основание для реализации стационарного течения процесса на неравномерно поляризуемом зернистом слое нанокompозита.

2. При электрохимической поляризации гранулированного металл-ионообменного нанокompозита постоянным током, равным предельному диффузионному на выходе из зернистого слоя, кислород восстанавливается в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, и большое влияние на его относительную концентрацию оказывают внутренние стадии.

3. По истечению некоторого времени возможно достижение стационарности процесса и стабилизация степени редокс-сорбции кислорода. Концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя НК на основе серебра

близка к вычисленной теоретически. Композиты на основе меди обеспечивают пониженное содержание кислорода вследствие проявления размерного эффекта и ускорения саморастворения наночастиц. Ионная форма матрицы оказывает влияние на водородный показатель воды, выходящей из электролизера. Под влиянием потока ионов водорода из анодной камеры противоионы  $\text{Na}^+$  матрицы заменяются на  $\text{H}^+$  и величина pH приближается к значению входящей воды.

4. Путем разделения зернистого слоя на ступени малой высоты и поляризации каждой собственным предельным по кислороду диффузионным током удастся вывести процесс редокс-сорбции кислорода в диффузионный режим. Начальный период процесса затруднен протеканием внутренних стадий, и система проявляет себя как в отсутствие поляризации. В процессе окисления наночастиц меди в композите химическая активность материала снижается, содержание кислорода на выходе стабилизируется и определяется скоростью электрохимической реакции восстановления кислорода.

## ГЛАВА 7

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ИОНООБМЕННИКАХ И ГЛУБОКОГО ОБЕСКИСЛОРОЖИВАНИЯ ВОДЫ МЕТАЛЛ- ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ**

#### **7.1. Селективная редокс-сорбция меди ионообменниками [453-456]**

Явление редокс-сорбции было положено в основу селективного концентрирования тяжелых металлов, в частности, меди. Предлагаемый подход возможно применять в процессах селективной сорбции ионов переходных металлов с целью их разделения и увеличения эффективности использования материала сорбента.

Цель настоящей части работы состояла в разработке способа насыщения комплексообразующего сорбента без выделения сорбируемого компонента из полимерной фазы для осуществления более эффективного концентрирования металла [453, 454]. Это достигается пропуском раствора ионов меди через загрузку слабоосновного аминосодержащего анионообменника. В роли сорбента может выступать шлам ионообменников серии Duolite A365 (аминированный сополимер стирола-дивинилбензола), Duolite A7 (поликонденсат фенол-формальдегида производства ROHM & HAAS, США), Purolite A 109 (макропористый стирол-дивинилбензольный сополимер производства PUROLITE, США). Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  в фазе анионообменника восстанавливали до металла, циклы сорбции-восстановления проводили многократно, насыщенный ионами металла сорбент промывали водой после каждой стадии восстановления. В качестве восстановителя были взяты щелочные растворы дитионита натрия или сернокислого гидразина, тем самым катионы меди переводили в координационно неактивную форму. Процесс концентрирования меди в

полимерной фазе наиболее эффективно протекает в динамическом режиме при использовании фильтра колоночного типа, загруженного сорбентом. Раствор сульфата меди пропускали через колонку с малой скоростью до полного насыщения анионообменника. Полученный аминокомплекс меди должен быть восстановлен до металлизированного полимера, в таком случае он снова способен к комплексообразованию с  $\text{Cu}^{2+}$ . При последовательном многократном повторении циклов насыщения-восстановления образуется полимер с высоким содержанием металлической меди.

Для выделения и концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$  из сильно разбавленного раствора ( $\sim 1.5$  ммоль/дм<sup>3</sup>, 96 мг/дм<sup>3</sup>), содержащего соизмеримую концентрацию  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\sim 1,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>, подобный раствор образуется при производстве латуни) или других катионов, аминокомплексы которых имеют константы устойчивости на порядки меньше, чем для  $\text{Cu}^{2+}$ , его пропускали с малыми линейными скоростями 0.2-0.5 м/ч. Скорости менее 0.2 м/ч нецелесообразны в виду длительности процесса насыщения смол (до нескольких суток при высоте столба загрузки несколько см) в силу малости концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ . Скорости более 0.5 м/ч приводят к снижению степени извлечения ионов меди до 50% и меньше. Раствор пропускали через колонку (высота  $2 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, диаметр  $7 \cdot 10^{-3}$  м) с загрузкой слабоосновного анионообменника из ряда Duolite A365, Duolite A7, Purolite A109 до полного насыщения сорбента ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (фотоколориметрический контроль концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  на выходе). Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  при этом количественно вытесняются ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в фильтрат, который в дальнейшем может быть переработан подобным образом для извлечения оставшихся  $\text{Cu}^{2+}$ . Полученный ионитный комплекс химически восстанавливается до  $\text{Cu}^{2+}$  щелочным водным раствором дитионита натрия: 2.5% NaOH, 6% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). В результате получается металлизированный полимер, снова способный к комплексообразованию. Массовая доля металлической меди в металлизированном образце анионообменника может достигать  $\sim 50\%$  при многократном повторении циклов сорбции-восстановления. После каждой

стадии восстановления проводят отмывку образца дистиллированной водой от избытка соответствующего щелочи до отрицательной пробы (проба на дитионит необязательна, отмывка должна осуществляться до нейтральной реакции проточных вод на выходе из колонки (по фенолфталеину). Пробу на необменно поглощенные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  также не проводят по причине малости их концентрации.

Удельные емкости образцов анионитов  $\varepsilon_i$  по  $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от номера цикла насыщения-восстановления  $i$  и суммарная емкость  $\Sigma\varepsilon_i$  после каждого из трех циклов представлены в табл. 7.1.

**Таблица 7.1.**

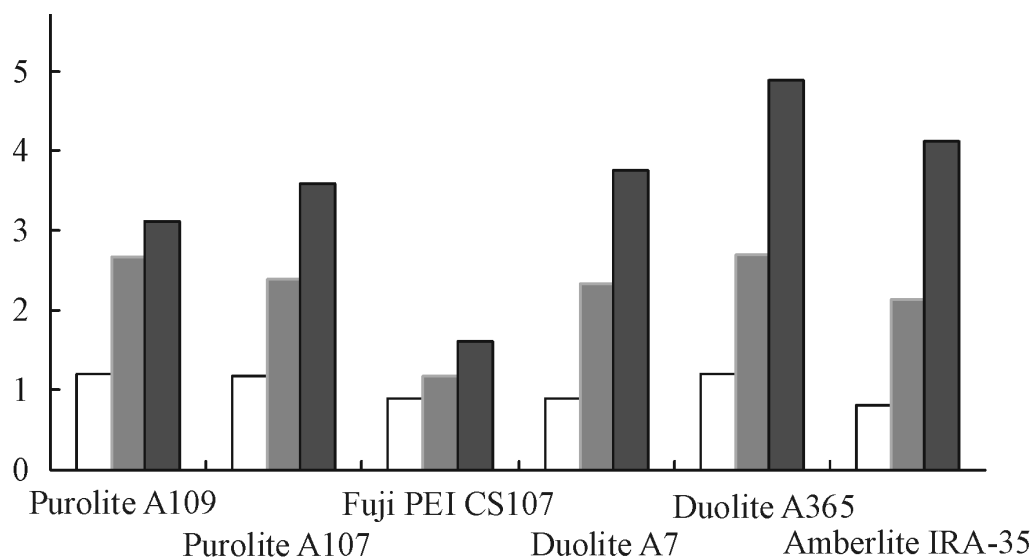
Удельные емкости анионообменников  $\varepsilon_i$ , мэкв/см<sup>3</sup> (мг/см<sup>3</sup>) по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , в зависимости от номера цикла насыщения-восстановления  $i$  в условиях динамического насыщения при концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в насыщающем растворе соответственно 1.5 ммоль/л и 1.0 ммоль/л.

Емкость, № цикла $\varepsilon_i$	Purolite A109	Purolite A107	Fuji PEI CS-07	Duolite A7	Duolite A365	Amberlite IRA-35
$\varepsilon_1$	1.19 (38.08)	1.18 (37.60)	0.89 (28.48)	0.88 (28.00)	1.20 (38.40)	0.80 (25.60)
$\varepsilon_2$	1.47 (47.04)	1.22 (39.04)	0.27 (8.48)	1.44 (46.08)	1.50 (48.00)	1.33 (42.40)
$\varepsilon_3$	0.46 (14.72)	1.18 (37.76)	0.44 (14.24)	1.44 (46.08)	2.20 (70.40)	1.98 (63.36)
$\Sigma\varepsilon_i$	3.12 (99.84)	3.58 (114.4)	1.60 (51.20)	3.76 (120.16)	4.90 (156.80)	4.11 (131.36)

На рис. 7.1 представлены суммарные удельные емкости  $\Sigma(\varepsilon_i)$  по меди в зависимости от номера цикла насыщения-восстановления  $i$ . Видно, что в результате последовательного трехкратного повторения операций насыщения-восстановления образуются полимеры с долей металлической меди, превышающей ионообменную емкость в 3-5 раз. Достигается 300% и более концентрирование в сравнении с ионообменным способом, т.е. без химического восстановления.

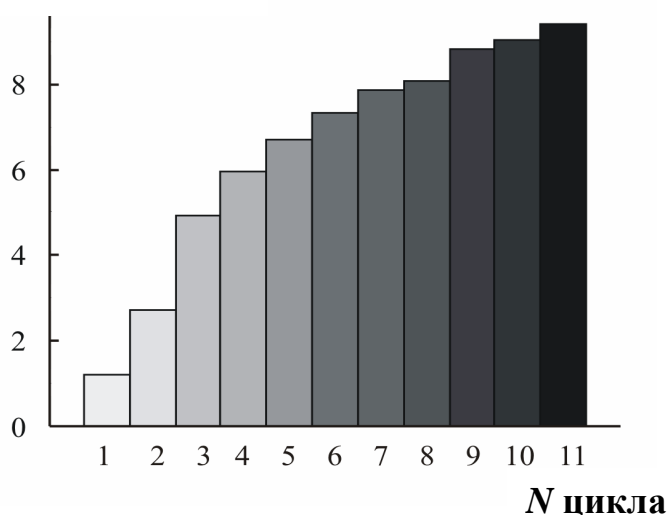


$\Sigma \epsilon_i$ , мЭКВ/см<sup>3</sup>



**Рис. 7.1.** Суммарные удельные емкости анионообменников по меди  $\Sigma \epsilon_i$  в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления  $i$  в условиях динамического насыщения при концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в насыщающем растворе соответственно 1.5 ммоль/л и 1.0 ммоль/л (нумерация циклов соответствует расположению столбцов диаграммы).

$\Sigma \epsilon_i$ , мЭКВ/см<sup>3</sup>



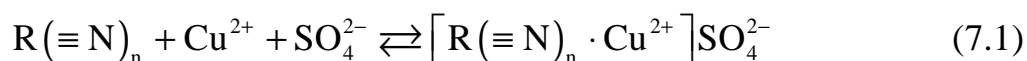
**Рис. 7.2.** Суммарные удельные емкости Duolite A365 по меди  $\Sigma \epsilon_i$  в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления  $N$  в динамических условиях.

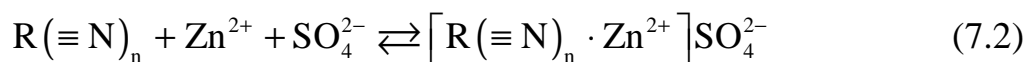
В силу более высокой селективности к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  к моменту насыщения ионообменника медью концентрация цинка в ней близка к нулю, хотя в первые часы насыщения оба компонента в фильтрате отсутствовали. Это связано с сорбцией компонентов в разных слоях загрузки. Следует отметить, что в течение сорбционного процесса происходит вытеснение бесцветного фронта поглощенных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  растущим фронтом голубого цвета, отвечающим медно-анионитным комплексам. Как следствие, к моменту насыщения ионообменника ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в фильтрате наблюдается максимум концентрации цинка, превышающий их концентрацию в исходном растворе. В момент истощения сорбционной емкости по меди концентрация ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в фильтрате возвращается к исходному значению. Описанное явление может быть использовано для определения момента проскока ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в фильтрат, так как в ряде случаев прямой анализ проскока меди затруднен вследствие низкой концентрации и плохой воспроизводимости результатов.

Для всех исследованных анионообменников характерно повышение содержания металла от цикла к циклу вплоть до полного заполнения пор и деструкции полимерной матрицы. Показано, что многократное циклирование (11 циклов) начиная с 5-6 циклов, резко снижает эффективность накопления металла (рис. 7.2). Происходит частичная деструкция полимерной матрицы (визуально наблюдается растрескивание зерен и усадка зернистого слоя). Для каждой марки анионообменника характер зависимости сорбционной емкости от последовательности цикла насыщения–восстановления обусловлен индивидуальными свойствами полимеров (в том числе металлизированных), такими как структура лигандных групп, размер пор, доля их заполнения, активность и дисперсность внедренного металла.

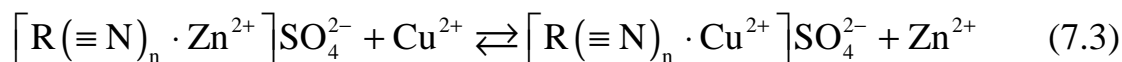
Основные процессы, протекающие в ходе насыщения–восстановления:

а) комплексообразование (сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ )

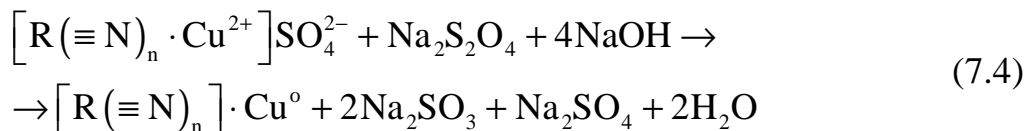




б) вытеснение катионов цинка катионами меди из комплексов



в) восстановление анионитного комплекса меди дитионитом натрия



Таким образом, чередуя процессы сорбции-осаждения, можно извлекать металл в довольно больших количествах, а последующим восстановлением до нульвалентного состояния можно получать наноконкомпозиты металл-ионообменник и использовать их далее в процессах редокс-сорбции.

## 7.2. Концентрирование никеля ионообменниками [455, 456]

Цель настоящего раздела состоит в описании физико-химических особенностей сорбции и концентрирования никеля на различных классах ионообменников и активных углей в виде дисперсного осадка из растворов хлорида никеля и электролита химического никелирования [455, 456].

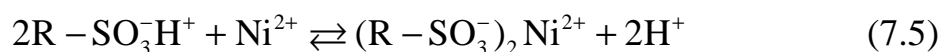
В эксперименте был использован спектр ионообменников, отличающихся по природе: слабоосновный аминокатионообменник Purolite A109; хелатообразующий иминодиацетатный полиамфолит Purolite D24002; сильнокислотный (макропористый) сульфокатионообменник КУ-23 15/100; сильнокислотный (гелевый) сульфокатионообменник КУ-2-8. Все ионообменные материалы подготовлены предварительно путем кислотно-основного кондиционирования. Также рассматривали сорбцию катионов никеля синтетическими и природными активными углями СКС-3 и БАУ.

В качестве исследуемых растворов были выбраны 0.125 М раствор хлорида никеля и электролит ванны химического никелирования (рН 6)

составом: 0.125 М хлорид никеля, 0.2 М аминокислота  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (HGly) и 0.12 М ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Сорбционную активность рассматриваемых материалов по отношению к ионам никеля исследовали в статических условиях. Предварительно перед осаждением металла провели насыщение сорбентов ионами никеля. Для чего были взяты ионообменники и активные угли объемом  $3 \text{ см}^3$  в набухшем состоянии и помещены в раствор, содержащий катионы никеля, объемом  $50 \text{ см}^3$ , после чего система выдерживалась трое суток в статических условиях до установления ионообменного равновесия. Ионы никеля в сорбенте осаждали из раствора хлорида никеля в виде малорастворимого гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , для этого ионообменники в  $\text{Ni}^{2+}$ -форме сначала отмывали дистиллированной водой, затем обрабатывали  $30 \text{ см}^3$  2.5% раствора гидроксида натрия. Циклы ионообменного насыщения - осаждения осуществили три раза. Из-за частичного растворения гидроксида катионы никеля переходят в раствор, для снижения их концентрации противоионы  $\text{Ni}^{2+}$  также осаждали в виде карбоната или восстанавливали щелочным раствором дитионита натрия (6%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 2.5%  $\text{NaOH}$ ) объемом  $50 \text{ см}^3$  до металлической формы. Таким образом, ионы  $\text{Ni}^{2+}$  были переведены в координационно-неактивную форму.

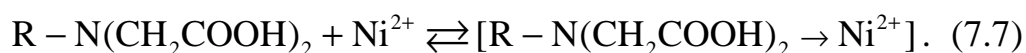
При насыщении катионами  $\text{Ni}^{2+}$  сильноокислотных сульфокатионообменников КУ-23-15/100 и КУ-2-8 происходит ионный обмен



В аминоанионообменнике Purolite A109 происходит комплексообразование с аминогруппами матрицы за счет взаимодействия ионов никеля со свободной электронной парой атома азота

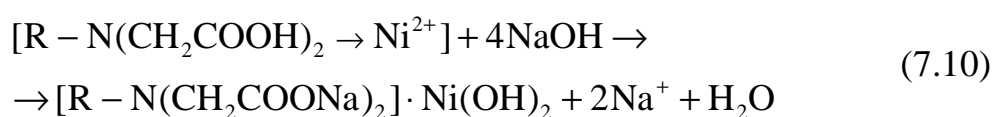
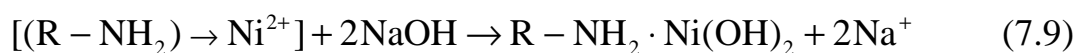
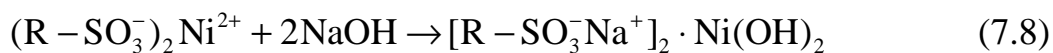


Иминодиацетатный амфолит Purolite D24002 может формировать комплексы с ионами никеля не только за счет электронной пары третичного азота, но и электронной пары атома кислорода карбоксильных групп, поскольку эти группы являются слабодиссоциированными. В итоге образуются хелатные комплексы

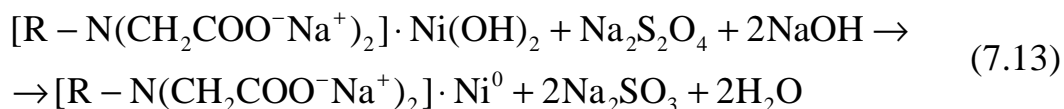
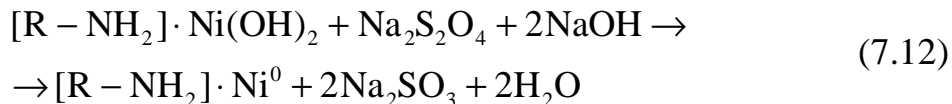
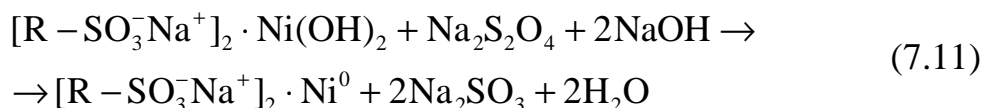


Угли способны к сорбции никеля из-за присутствия на поверхности небольшого количества карбоксильных, фенольных и сульфогрупп [62].

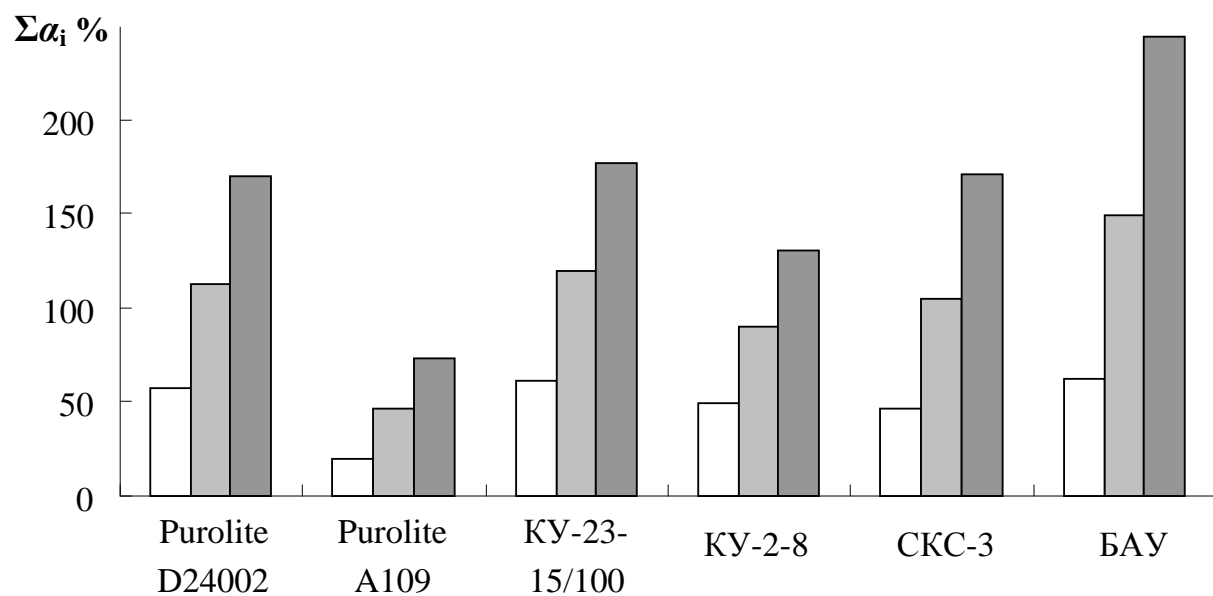
Осаждение металла в виде гидроксида после ионообменного насыщения и отмывки матрицы от необменно поглощенного электролита осуществляли по следующим схемам



Цикл (7.8)-(7.10) повторяли три раза, затем сорбированный в виде гидроксида никель восстанавливали дитионитом натрия



В табл. 7.2 представлены данные о полноте сорбции никеля в зависимости от числа циклов насыщения-осаждения, по ним можно судить о сорбционной активности исследуемых материалов. В зависимости от количества циклов концентрация поглощенных одним и тем же сорбентом количество никеля варьирует незначительно. Показано (рис. 7.3), что в результате трехкратного статического насыщения и осаждения никеля в матрицах образуются композиты с высоким содержанием металлического никеля или его гидроксида.



**Рис. 7.3.** Суммарная степень сорбции  $\Sigma\alpha_i$  никеля из 0.125 М раствора хлорида никеля сорбентами в зависимости от номера  $i$  цикла осаждения.

Для аминоанионообменника Purolite A109 характерна невысокая сорбционная активность. Наибольшей сорбционной активностью обладают ионообменники хелатообразующего типа Purolite D24002, сульфокатионообменники КУ-23-15/100 и КУ-2-8. Больше сорбционной активностью в отношении никеля среди исследованных углеродных материалов обладает БАУ.

**Таблица 7.2.**

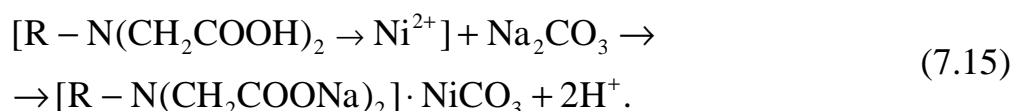
Концентрация сорбированного из 0.125 М раствора NiCl<sub>2</sub> никеля  $\bar{c}_i$  (мэкв/см<sup>3</sup>) в зависимости от номера  $i$  цикла ионообменного насыщения – химического осаждения

Марка сорбента	Purolite D24002	Purolite A109	КУ-23-15/100	КУ-2-8	СКС-3	БАУ
$\bar{c}_1$	0.87	0.27	0.64	0.92	0.37	0.25
$\bar{c}_2$	0.85	0.37	0.62	0.77	0.47	0.35
$\bar{c}_3$	0.87	0.38	0.60	0.75	0.53	0.38

Сорбцию ионов никеля из электролита химического никелирования исследовали на ионообменниках Purolite D24002, КУ-23-15/100 и КУ-2-8. В данном электролите ионы никеля существуют преимущественно в виде глицинатных комплексов различного состава [NiGly]<sup>+</sup>, [NiGly<sub>2</sub>]<sup>0</sup>, [NiGly<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, это значительно затрудняет сорбцию и накопление никеля. Однако присутствующие в ионообменниках Н<sup>+</sup>-ионы могут смещать равновесие комплексообразования между катионами металла и аминокислотой в сторону ионов Ni<sup>2+</sup>.

После каждого цикла ионообменного насыщения проводили осаждение в виде трех малорастворимых соединений: гидроксида, карбоната и металлического никеля. При взаимодействии матриц ионообменных материалов в Ni<sup>2+</sup>-форме с карбонатом натрия образуется карбонат никеля





На рис. 7.4 представлены результаты двух циклов насыщения-осаждения катионов никеля в различных формах.

Исследуемые материалы преимущественно сорбируют ионы  $Ni^{2+}$  и комплексные ионы катионного типа. Вследствие чего формируются глицинатные комплексные соединения, подобные описанным в [312]. В процессе сорбции исследуемыми сорбентами могут извлекаться преимущественно ионы  $Ni^{2+}$  и положительно заряженные комплексные ионы. В результате образуются новые комплексные соединения с участием глицина, как показано на примере хелатообразующих анионообменников АНКБ в [312]. Отрицательно заряженные комплексы никеля с глицином вытесняются во внешний раствор и являются коионами по отношению к исследуемым матрицам, вследствие чего степень сорбции никеля из электролита химического никелирования в первом цикле ионообменного насыщения – химического осаждения снижается в 2-3 раза по сравнению с раствором хлорида никеля (табл. 7.2 и 7.3).

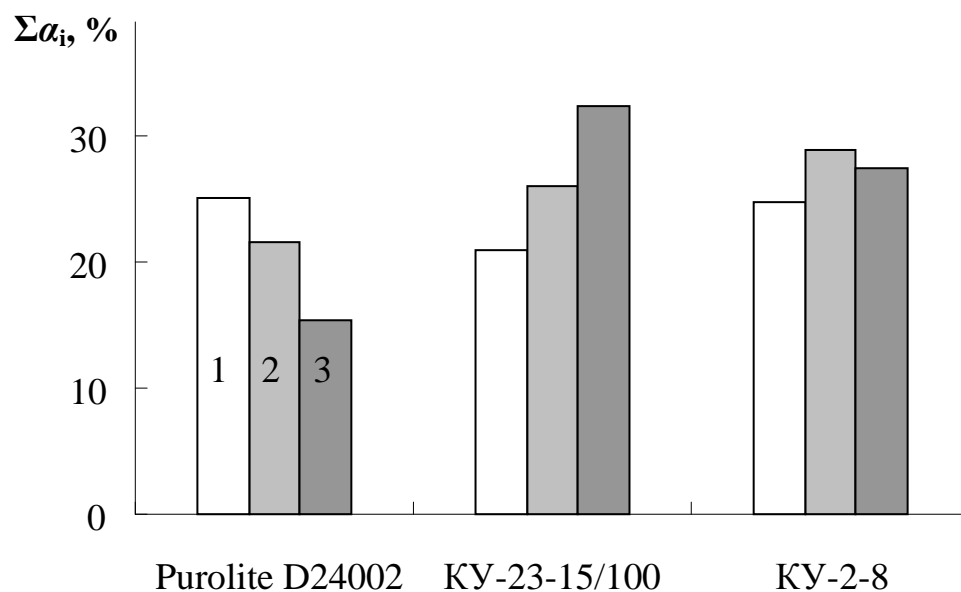
**Таблица 7.3.**

Концентрация сорбированных из электролита химического никелирования ионов никеля ( $\bar{c}_i$ , мэкв/см<sup>3</sup>) в зависимости от природы труднорастворимого осадка и номера цикла ионообменное насыщение – химическое осаждение.

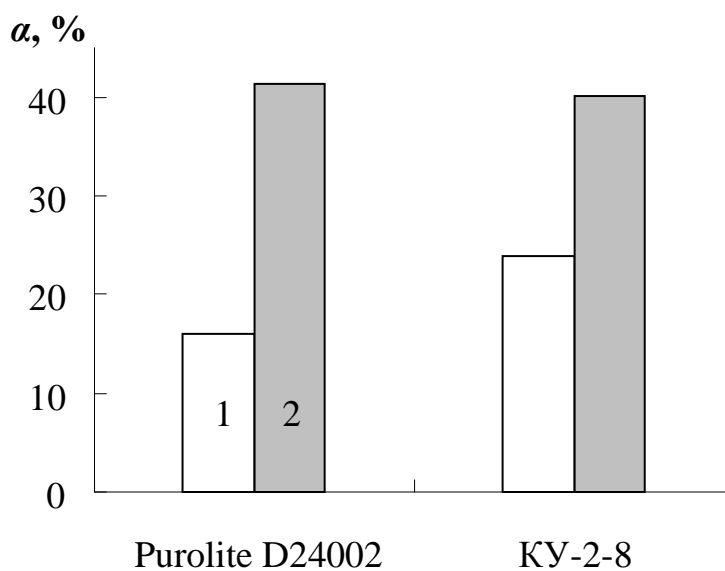
Осаждаемое соединение	Номер цикла	Purolite D24002	КУ-23-15/100	КУ-2-8
$Ni(OH)_2$	1	0.38	0.22	0.42
	2	0	0	0.05
$NiCO_3$	1	0.27	0.27	0.50
	2	0.08	0	0.03
$Ni^0$	1	0.10	0.27	0.43
	2	0.13	0.07	0.08

Во втором цикле сорбция ионов никеля из раствора химического никелирования практически не происходит. Это, вероятно, связано как с накоплением глицина в ионообменниках в ходе первого цикла осаждения,





**Рис. 7.4.** Суммарная степень накопления  $\Sigma\alpha_i$  гидроксида никеля (1), карбоната никеля (2) и металлического никеля (3) в двух циклах насыщения-осаждения из электролита химического никелирования.



**Рис. 7.5.** Степень сорбции никеля  $\alpha$  ионообменниками из электролита химического никелирования с pH 6 (1) и pH 3 (2) в одном цикле химического осаждения.

так и с изменением рН внутри зерна сорбентов. В процессе осаждения никеля в виде соли ионообменники переходят в  $\text{Na}^+$ -форму, рН внутри зерна возрастает, вследствие чего преобладающей формой становится отрицательно заряженный комплекс никеля с глицином  $[\text{NiGly}_3]^-$ .

Данные рис. 7.5 свидетельствуют об определяющей роли рН раствора в сорбции ионов никеля из электролита химического никелирования. Выявлено, что в кислых средах наблюдается возрастание в 2 раза степени сорбции за счет увеличения доли положительно заряженных частиц  $[\text{NiGly}]^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе. Следовательно, ионообменное насыщение и осаждение никеля в виде малорастворимых соединений в ионообменных матрицах различной природы и активных углях позволяет эффективно извлекать и накапливать никель из растворов. Сорбционное концентрирование никеля из электролитов химического никелирования осложняется наличием в растворах никеля в виде анионных глицинатных комплексов. Изменение рН среды в ходе химического осаждения никеля из комплексов с глицином в ионообменники приводит к уменьшению степени сорбции никеля из электролита химического никелирования. Снижение рН раствора позволяет в 2 раза повысить степень сорбции.

Сорбция ионов никеля из раствора хлорида никеля и последующее осаждение никеля в виде твердой фазы в порах ионообменной матрицы освобождает ионогенные центры, что позволяет проводить многократные циклы сорбции. Установлено, что после трех циклов химического осаждения никеля (в статических условиях) его количество на 170-250% выше ионообменной емкости сорбентов.

### **7.3. Сорбционно-химическая технология глубокого обескислороживания воды в замкнутых системах [361, 397, 457-459]**

Основной причиной интереса исследователей к металл-ионообменным наноккомпозитам является их практическое применение для удаления

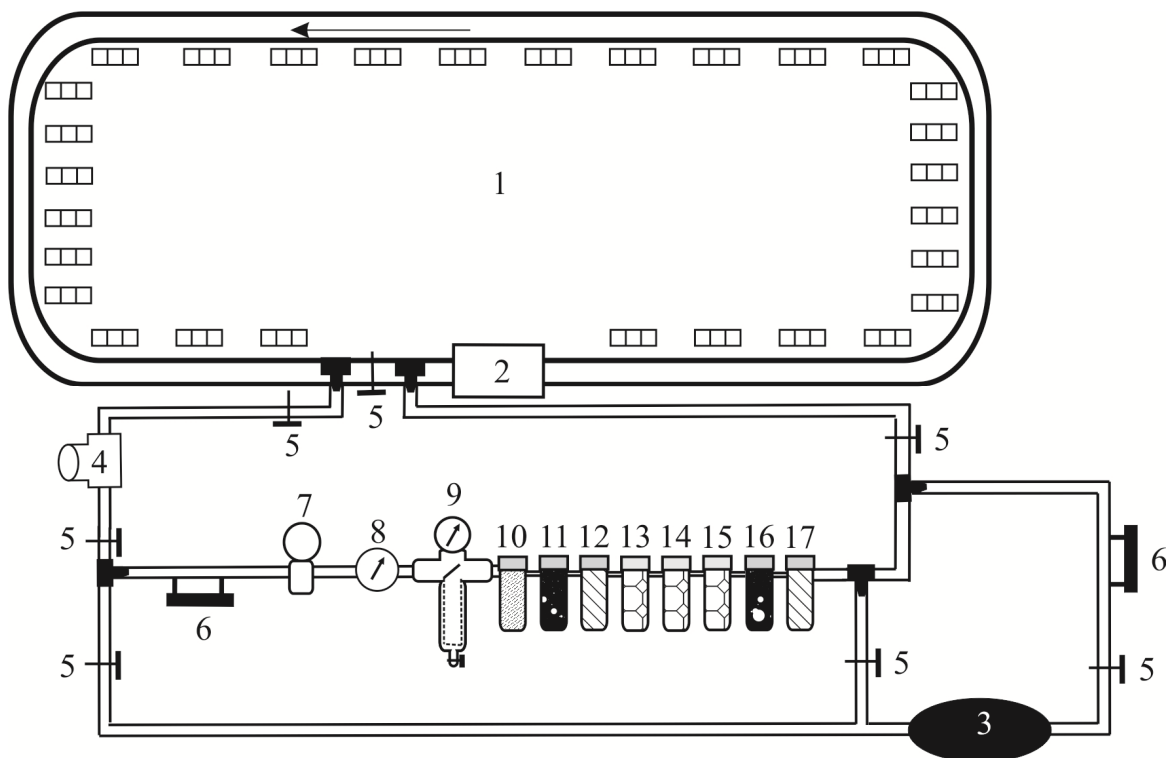
кислорода, растворенного в воде и других жидкостях, осуществляемое в фильтрах-реакторах колоночного типа.

При проектировании подобных аппаратов нужно иметь в виду, чтобы их параметры (достижимый уровень обескислороживания, время до проскока растворенного кислорода в элюэнт, общая производительность) соответствовали современным технологическим требованиям. Экспериментальное определение перечисленных параметров является длительным и трудоемким процессом. Значительно быстрее приводит к цели теоретический расчет выходных кривых для редокс-фильтров. В этом комплексе проблем особое место занимает конструирование промышленной установки для электровосстановления кислорода на катодно поляризуемом слое НК. Как показано в данной работе, фильтры с поляризацией НК представляют особую ценность для реализации непрерывной и безотходной технологии, если в них основная сорбция кислорода происходит электрохимически.

Учитывая сказанное, рассмотрим два подхода к решению проблемы глубокого обескислороживания воды. Один из них состоит в ведении процесса сорбционно-химическим способом, наиболее пригодным для замкнутых водных систем. Другой подход состоит в ведении процесса сорбционно-электрохимическим способом, наиболее пригодным для открытых водных систем.

### **7.3.1 Устройство для замкнутого водного контура [361, 457]**

Принципиальная схема обескислороживающего устройства представлена на рис. 7.6. Отопительная система 1, включает котел 2, трубопроводы, радиаторы и замкнута на дополнительный контур, содержащий обескислороживающую установку. Вода циркулирует с указанной определенной скоростью, которая регулируется с помощью насоса 4 и ротаметра 6 и измеряется расходомером 7. Кислородомером 3 оценивается содержание кислорода в замкнутой водной системе. Фильтр 9



**Рис. 7.6.** Схема подключения обескислороживающего устройства: 1 – внешняя замкнутая водная система, 2 – отопительный котел, 3 – кислородомер, 4 – насосы, 5 – регулировочные краны, 6 – ротаметры, 7 – счетчик расхода воды, 8 – термометр, 9 – самоочищающийся механический фильтр с манометром, 10, 17 – механические фильтры тонкой очистки, 11 – сорбционный фильтр (сульфоуголь), 12, 16 – ионообменные фильтры смешанного действия, 13, 14, 15 – редокс-фильтры с зернистым слоем нанокompозита  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ .

грубой очистки удаляет механические частицы загрязнителей, после засорения которого предусмотрена обратная промывка. Фильтры механической очистки 10 и 17 представляют собой цилиндры, обмотанные специальным жгутом; сорбционный фильтр 11 – наполненный сульфоуглем в  $H^+$ -ионной форме цилиндр, предназначенный для удаления органических и неорганических примесей; ионообменные фильтры 12 и 16 смешанного действия необходимы для обессоливания воды и улавливания возможных примесных ионов меди и шлама; редокс-фильтры 13, 14 и 15 с насадкой зернистого нанокompозита медь-ионообменник КУ-23 15/100 предназначены для сорбции растворенного в воде кислорода. Фильтры 10–17 представляют собой пластмассовые цилиндры с полым барабаном (сменным картриджем) внутри, заполненные соответствующим фильтрующим материалом.

Устройство работает по следующей схеме. Обескислороживающая система замыкается на водный контур (1). Вода циркулирует с заданной определенной скоростью. Проводится мониторинг содержания кислорода. При снижении концентрации кислорода до 10 мкг/л система фильтров отключается. Периодически при росте уровня кислорода в результате подсоса циркуляция воды сквозь систему фильтров включается вновь.

Регенерация представляет собой последовательную обработку нанокompозита раствором восстановителя для перевода окисленного металла в нульвалентное состояние, обескислороженной водой для удаления следов восстановителя и перевод материала в  $H^+$ -ионную форму.

### 7.3.2. Теоретический расчет [361, 458, 459]

Пусть концентрация кислорода, поступающего в резервуар, равна  $c_v^o(t)$ . Предположим, что вода в объеме идеально перемешивается, концентрация кислорода в ней в каждый момент времени одинакова и равна  $c_v(t)$ . Для изолированной замкнутой системы резервуар-фильтр при пренебрежимо малом времени протекания раствора по соединительным

каналам выполняются соотношения

$$c(0,t) = c_v(t); \quad c(\ell,t) = c_v^o(t), \quad (7.16)$$

где  $c(y,t)$  - концентрация кислорода в воде, протекающей через фильтр,  $\ell$  - высота зернистого слоя НК.

Сделанные допущения приводят к условию, которое должно соблюдаться на входе в редокс-фильтр,

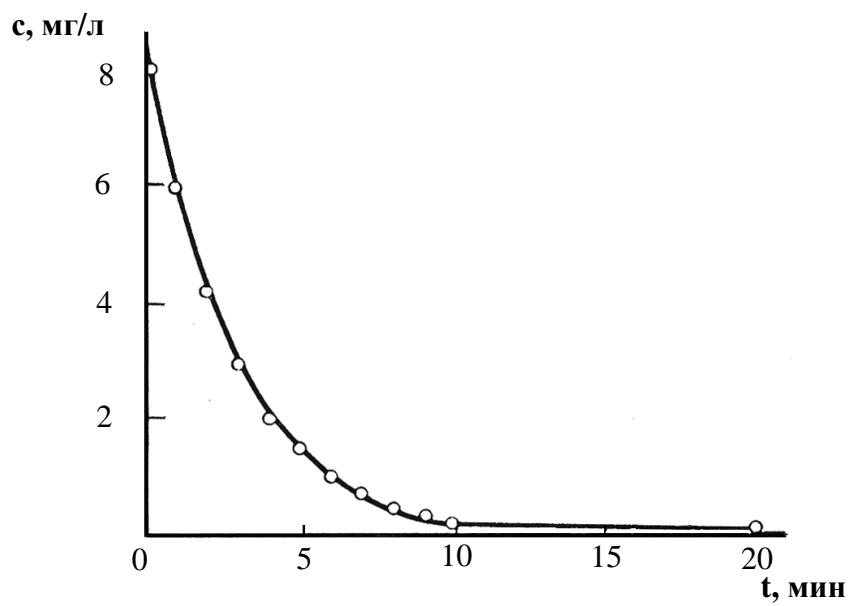
$$\frac{\partial c(0,t)}{\partial t} = -\frac{c(0,t) - c(\ell,t)}{V} \cdot uS, \quad c(0,0) = c_o. \quad (7.17)$$

В остальном процесс описывается уравнением модели динамики при кинетике с последовательной редокс-реакцией, представленной в разделе 4.1. Задачу решали конечно-разностным методом. Уравнение баланса в безразмерном виде аппроксимировали по неявной трехточечной схеме, уравнения кинетики и граничные условия – по схеме Эйлера (Приложение 2).

Численный расчет выполняли при следующих емкостных и кинетических параметрах восстановительной сорбции кислорода из воды медьсодержащим композитом в  $\text{Na}^+$ -форме, приведенных в табл. 3.2. Расчет изменения концентрации кислорода во времени выполнен для зернистого слоя ЭИ-21-75 высотой  $\ell = 0.8$  м и площадью сечения  $S = 0.07 \text{ м}^2$  в замкнутой водной системе объемом  $V = 100$  л. Показано, что время снижения концентрации кислорода в воде до 10 мкг/л составляет 20 мин (рис. 7.7). Если принять коэффициент использования редокс-емкости, равным 0.4, производительность 2.5 м<sup>3</sup>/ч, а исходную концентрацию кислорода 0.1 мг/л (при этой концентрации рекомендуется включение редокс-фильтра), то время работы установки составит более 5000 часов.

### 7.3.3. Производственные испытания [361]

Основываясь на описанном выше представлении об эффекте перколяции, для создания обескислороживающего фильтра был использован



**Рис. 7.7.** Изменение концентрации кислорода в замкнутой системе за счет работы редокс-фильтра с медьсодержащим наноккомпозитом ЭИ-21-75. Точки — эксперимент, кривая — расчет.

наноккомпозит с ёмкостью по меди, соответствующей пяти циклам ионообменного насыщения–восстановления ( $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.4$  мэкв/см<sup>3</sup>). Разработанный промышленный аппарат устанавливали в контур действующей отопительной системы с целью её защиты от внутренней коррозии за счет практически полного удаления кислорода из теплоносителя (рис. 7.8). Акт внедрения приведен в Приложении 3.

В табл. 7.4 представлены технологические характеристики установки, химические показатели качества циркулирующей в системе воды – в табл. 7.5.

**Таблица 7.4.**

Технологические характеристики обескислороживающей воду установки и её работы в замкнутой отопительной системе.

Высота загрузки одного фильтра $\ell$ , м	0.235
Диаметр одного фильтра, м	0.065
Площадь сечения фильтра $S$ , м <sup>2</sup>	0.0034
Объем загрузки в один фильтр, л	0.55
Количество редокс-фильтров	3
Ионообменная емкость НК по водороду $\varepsilon_{\text{H}^+}$ на насыпной объём, мэкв/см <sup>3</sup>	1.05
Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ на насыпной объём, мэкв/см <sup>3</sup>	5.4
Общий объём воды в системе $V$ , м <sup>3</sup>	0.56
Скорость потока воды $u$ , м/ч (л/ч)	20 (68)

**Таблица 7.5.**

Свойства воды отопительной системы.

Содержание компонента	Кислород, мкг/л	Железо, мг/л	Окисляемость, мгО <sub>2</sub> /л	Общая жесткость, ммоль/л	Карбонатная жесткость, ммоль/л	pH
Экспериментальное значение	410-450	0.15	7.3	0.16	1.95	11.3-11.8
Нормы качества сетевой воды [342]	20	0.50	5	1.6	–	8.5-10.5





**Рис. 7.8.** Испытательный стенд производственной установки для обескислороживания воды в замкнутом контуре.

Пример рабочего режима с периодическим включением и выключением обескислороживающего фильтра приведен на рис. 7.9. Вода на входе в систему имела концентрацию кислорода порядка 850 мкг/л. Спустя 30 час концентрация кислорода существенно понизилась. При выключении установки в течение 10 часов концентрация кислорода возрастала до 250 мкг/л за счет попадания (подсоса) кислорода в систему из окружающей среды. Включение установки снова понижало концентрацию кислорода до требуемого уровня.

Для технологических условий, указанных в табл. 7.4, расчет показывает, что время снижения концентрации кислорода в воде до 10 мкг/л составляет примерно 30 ч. Путем периодического включения и выключения системы фильтров возможно продолжительное обескислороживание воды в замкнутом контуре (табл. 7.5), которое может поддерживаться не менее 4 000 часов при оптимальной скорости потока 20 м/ч, после чего необходима регенерация.

Таким образом, сконструированный аппарат функционирует в периодическом режиме: вводится в действие при повышении концентрации кислорода и отключается при достижении заданного порогового значения, что обеспечивает высокий ресурс обескислороживающего аппарата, коррозионную устойчивость и энергосбережение замкнутого водного контура, в том числе отопительной системы.

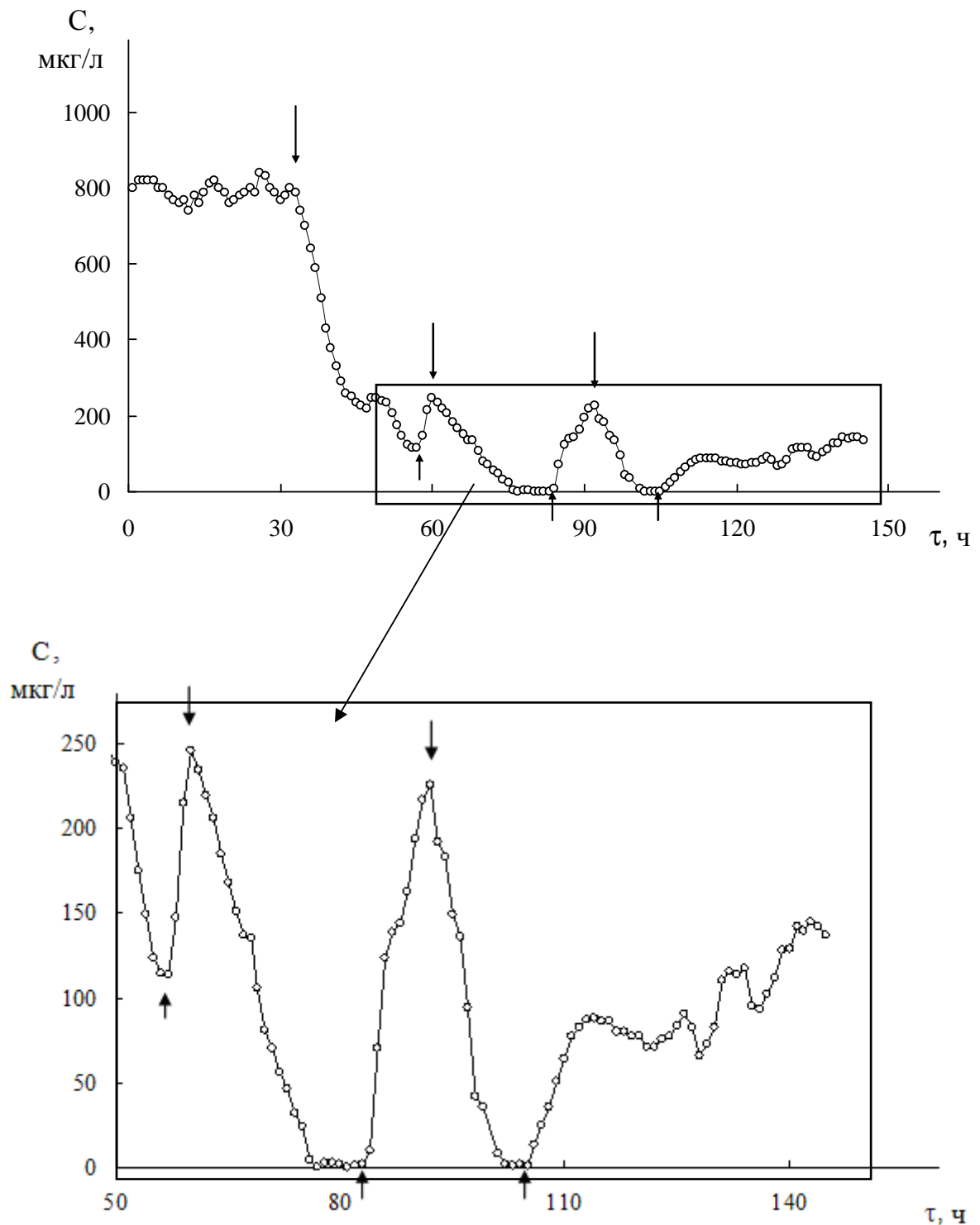
#### **7.4. Сорбционно-электрохимическая технология глубокого обескислороживания воды в открытых системах**

[443, 451, 452, 460]

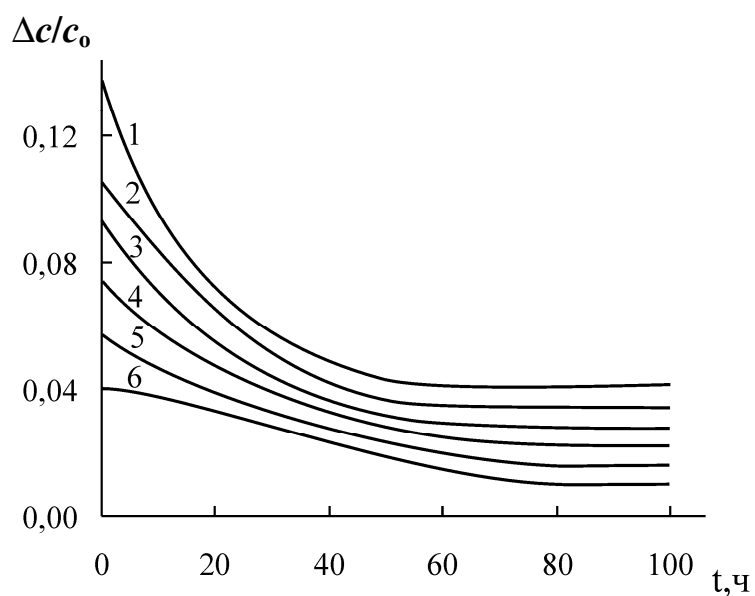
##### **7.4.1. Прогнозирование условий эффективной редокс-сорбции**

[443]

Как показывает рис. 7.10, при обескислороживании проточной воды на зернистом слое нанокompозита высотой  $6 \cdot 10^{-2}$  м стационарный режим



**Рис. 7.9.** Концентрация кислорода в замкнутой водной системе, представленной на рис. 7.8, при периодическом отключении (включении) насоса. Стрелками сверху вниз обозначены моменты включения насоса, стрелками снизу вверх - выключения. Пунктиром отмечена концентрация кислорода 10 мкг/л.



**Рис. 7.10.** Зависимость относительного поглощения кислорода  $\Delta c/c_0$  от времени. Высота слоя  $\ell \cdot 10^2$ , м: 1 – (0 – 0.5); 2 – (0.5 – 1); 3 – (1 – 1.5); 4 – (1.5 – 2); 5 – (2 – 2.5); 6 – (2.5 – 3). Условия моделирования: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_0 = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 0.04 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с.

достигается лишь спустя 100 часов после начала работы из-за окисления медных наночастиц кислородом. Таким образом, для реализации стационарного режима требуется как можно меньшая высота слоя для исключения значительного градиента концентрации. На рис. 7.10 приведены теоретические кривые зависимости количества поглощенного кислорода для зернистого слоя с малой высотой ступеней ( $0.5 \cdot 10^{-2}$  м) от времени процесса. В этом случае на каждой ступени падение концентрации  $\Delta c$  не превышает  $0.08c_0$ , что лежит в пределах допустимой погрешности эксперимента. При катодной поляризации данная высота ступеней наиболее целесообразна для электровосстановления кислорода.

Для расчета условий полной электросорбции кислорода в программе задана мгновенная регенерация поверхности обоих фронтов реакции при которой весь кислород восстанавливается током, а медь не окисляется (Приложение 2). Величины относительной концентрации, поглощения кислорода на выходе и силы тока, вычисленной для каждой ступени высотой  $1.5 \cdot 10^{-2}$  м при суммарной высоте электролизера  $30 \cdot 10^{-2}$  м, приведены в табл. 7.6 и 7.7.

Данные табл. 7.6 относятся к случаю продвижения одной границы реакции к центру зерна за счет химического восстановления кислорода, другая граница работает в режиме электровосстановления. Выявлено, что по мере движения концентрационного фронта к последующим ступеням зернистого слоя снижается концентрация и количество поглощенного кислорода, соответственно требуется меньший поляризующий ток. На 20-й ступени (т.е. для высоты зернистого слоя  $30 \cdot 10^{-2}$  м) сила тока составляет менее  $1 \cdot 10^{-3}$  А.

**Таблица 7.6.**

Динамические параметры сорбционно-мембранного электролизера по ступеням для параллельно протекающего химического и электрохимического восстановления кислорода при следующих условиях моделирования: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_o = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 0.04 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с, высота отдельной ступени  $1.5 \cdot 10^{-2}$  м.

Номер ступени	Относительная концентрация кислорода на выходе, $c/c_o$	Относительная концентрация поглощенного кислорода, $\Delta c/c_o$	Сила тока, $-I \cdot 10^{-3}$ , А
1	0.835	0.165	24.9
2	0.696	0.139	21.0
3	0.582	0.114	17.2
4	0.485	0.097	14.6
5	0.405	0.080	12.1
6	0.338	0.067	10.1
7	0.282	0.056	8.4
8	0.236	0.046	6.9
9	0.197	0.039	5.9
10	0.164	0.033	5.0
11	0.137	0.027	4.1
12	0.114	0.023	3.5
13	0.094	0.020	3.0
14	0.076	0.018	2.7
15	0.061	0.015	2.3
16	0.048	0.013	2.0
17	0.037	0.011	1.7
18	0.028	0.009	1.4
19	0.021	0.007	1.1
20	0.016	0.005	0.8

В табл. 7.7 по данным теоретического расчета приведен оптимальный режим работы сорбционно-мембранного электролизера для практического обескислороживания с пропуском электрического тока. Окисления медных центров не происходит, весь ток локализуется на поверхности зерна нанокompозита, процесс лимитируется внешней диффузией кислорода. Внешнедиффузионный режим обеспечивает наиболее стабильную работу аппарата и позволяет реализовывать большие токи.

Таблица 7.7.

Динамические параметры сорбционно-мембранного электролизера по ступеням для условия восстановления кислорода только за счет электрического тока при следующих условиях моделирования: ЭИ-21-75,  $\text{Na}^+$ -форма,  $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10.4$  мэкв/см<sup>3</sup> (2.6 ммоль/см<sup>3</sup>),  $R_o = 4 \cdot 10^{-4}$  м,  $c_o = 7.7$  мг/л ( $2.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л), 0.04 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $u = 5 \cdot 10^{-3}$  м/с, высота отдельной ступени  $1.5 \cdot 10^{-2}$  м.

Номер ступени	Относительная концентрация кислорода на выходе, $c/c_o$	Относительная концентрация поглощенного кислорода, $\Delta c/c_o$	Сила тока, $-I \cdot 10^{-3}$ , А
1	0.705	0.295	44.5
2	0.496	0.209	31.5
3	0.350	0.146	22.0
4	0.247	0.103	15.5
5	0.174	0.073	11.0
6	0.122	0.052	7.8
7	0.086	0.036	5.4
8	0.061	0.025	3.8
9	0.043	0.018	2.7
10	0.030	0.013	2.0
11	0.021	0.009	1.4
12	0.015	0.006	0.9
13	0.010	0.005	0.8
14	0.007	0.003	0.5
15	0.005	0.002	0.3

Данные расчета показывают, что режим электровосстановления является предпочтительным по отношению к комбинированному электрохимически-химическому, так как обеспечивает более полное удаление растворенного кислорода. Следует отметить, что достижение режима предельного диффузионного тока по всей высоте зернистого слоя невозможно. Ранее показано [287], что для этого необходимы ступени с высотой, сопоставимой с монослоем зерен. В реальности процесс восстановления кислорода протекает в две параллельные стадии. Основной из которых является электровосстановление кислорода, протекающее на

ультрадисперсных частицах металла в приповерхностном слое зерна. Активные металлические частицы внутри зерна являются дополнительными центрами химического восстановления кислорода и способствуют практически полному удалению его из жидкой фазы.

Итак, наибольшую эффективность проявляют сорбционно-мембранные аппараты с насадкой ЭИ-21-75, удовлетворяющие следующим условиям:

1. При скорости потока порядка 20 м/ч катодная камера должна состоять из ступеней высотой не более  $0.5 \cdot 10^{-2}$  м.

2. Каждую такую ступень нужно поляризовать отдельно токами не ниже рассчитанных (табл. 7.7) в гальваностатическом режиме.

3. Чтобы обеспечить достаточно эффективное обескислороживание (до значений  $c/c_0 < 0.01$ ), общая высота зернистого слоя НК должна составлять  $(25-30) \cdot 10^{-2}$  м, причем в режиме предельной поляризации должен работать только слой высотой  $6 \cdot 10^{-2}$  м; в слое неполяризованного НК удаляется остаток кислорода.

4. Вследствие ограниченной химической и механической устойчивости поляризованного нанокompозита необходимо предусмотреть дополнительную очистку обескислороженной воды от примесей с помощью фильтра смешанного действия.

5. Схема высокоэффективного сорбционно-мембранного устройства должна включать следующие узлы:

а) Распределитель потока;

б) Катодно поляризуемый слой НК;

в) Фильтр доочистки – неполяризуемый слой НК;

г) Механический фильтр;

д) Сорбционный ионитный фильтр смешанного действия (если очистке подвергается вода).

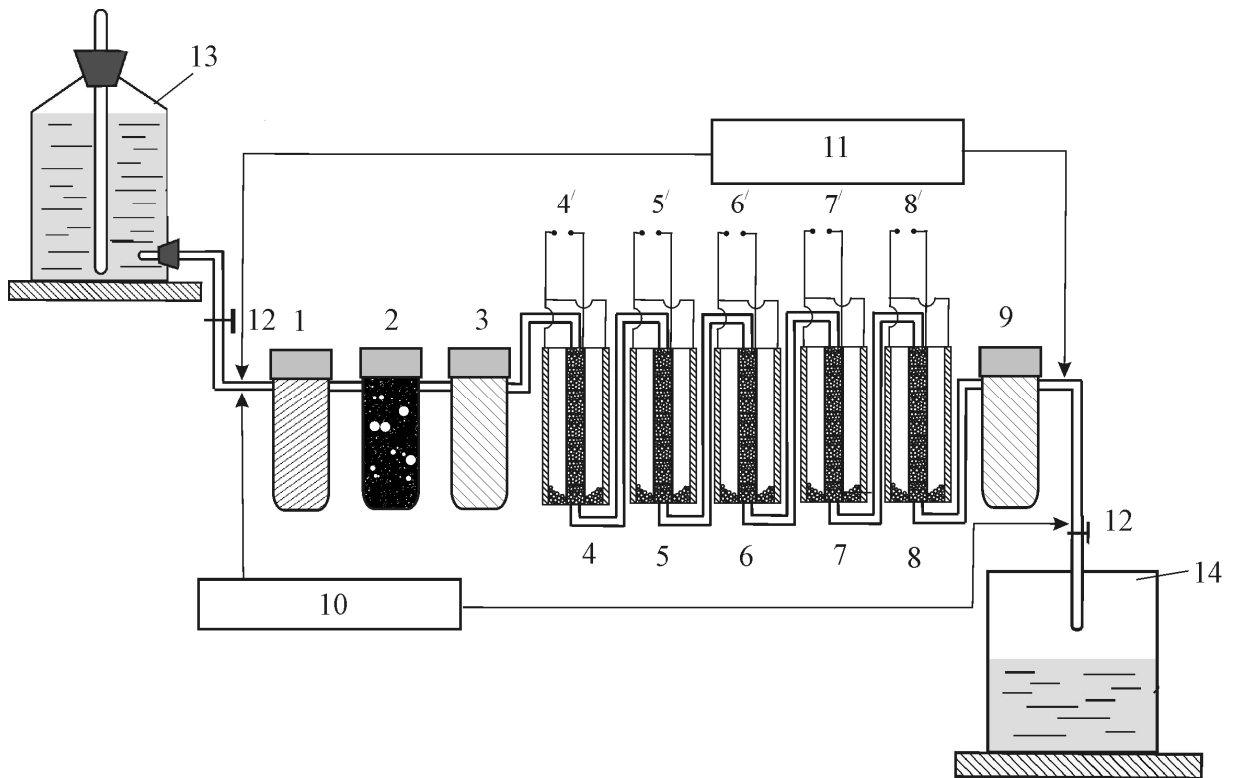


#### 7.4.2. Устройство для открытой проточной водной системы [452, 460]

Полученные и описанные ранее результаты позволяют теоретически оценить и создать установку для глубокого обескислороживания воды в открытой (проточной) системе.

На рис. 7.11 представлена технологическая схема комбинированных проточных сорбционно-мембранных электролизеров с насадкой нанокompозита и дополнительными фильтрами для доочистки воды от примесей, состоящая из: 1 – очиститель для удаления механических примесей из воды, 2 – сорбционного (угольный марки БАУ) для удаления органических и неорганических примесей, 3 – ионообменного фильтра смешанного действия ФСД для обессоливания воды, 4, 5, 6, 7, 8 – проточных семиступенчатых электролизеров с насадкой зернистого слоя нанокompозита медь-ионообменник КУ-23 15/100 для удаления растворенного в воде кислорода, 4', 5', 6', 7', 8' - источники постоянного тока (ИППТ Б-47), 9 – ионообменный ФСД. Фильтры 1, 2, 3 и 9, указанные на технологической схеме, представляют собой пластмассовые цилиндры с полым барабаном внутри, заполненные соответствующим фильтрующим материалом. Диаметр фильтра  $6 \cdot 10^{-2}$  м, высота  $20 \cdot 10^{-2}$  м, объем, заполненный фильтрующим сорбентом  $5.5 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>.

При разбиении зернистого слоя на отдельные участки малой высоты и поляризации каждого собственным предельным диффузионным током достижима максимально низкая концентрация кислорода в проточной системе. Для промышленного использования уместна комбинация нескольких сорбционно-мембранных многоступенчатых электролизеров.



**Рис. 7.11.** Технологическая схема глубокого обескислороживания воды электрохимическим методом в открытой проточной системе: 1, 2, 3, 9 – система последовательных фильтров, пронумерованная согласно регламенту, 4-8 – проточные семиступенчатые электролизеры (фильтры) с источниками постоянного тока 4'-8', 10 – кислородомер, 11 – рН-метр, 12 – краны, 13 – емкость с исходной водой, 14 – емкость для сбора воды.

### 7.4.3. Теоретический расчет [451]

В устройстве (рис. 7.11) катодные отделения, состоящие суммарно из 40 ступеней высотой 1.5 см каждая, заполнены высокочемким зернистым медьсодержащим наноккомпозитом (ёмкость по металлу 5 ммоль/см<sup>3</sup> и по противоионам водорода 1 ммоль/см<sup>3</sup>). Общая высота зернистого слоя составит 60 см, сечение – 3 см<sup>2</sup>. Анодные отделения 3 загружены сульфокатионообменником КУ-23(H<sup>+</sup>). Поток воды, содержащей растворенный кислород, организован через последовательно соединенные камеры. Линейная скорость протока составляет 0.23 см/с. Увеличивая общую высоту наноккомпозитного слоя, можно повысить глубину обескислороживания воды (табл. 7.8).

**Таблица 7.8.**

Характеристика работы сорбционно-мембранного электролизера с насадкой зернистого наноккомпозита Cu<sup>0</sup>·КУ-23 при ступенчатой катодной поляризации.

Номер ступени $j$	Общая высота зернистого слоя $L \cdot 10^2$ , м	Сила тока на ступень по уравнению (6.22) $-I_j \cdot 10^3$ , А	Степень обескислороживания $\frac{c_0 - c(L)}{c_0}$ , %	Концентрация O <sub>2</sub> в воде на выходе из зернистого слоя по уравнению (6.19) $c(L)$ , мг/л
1	1.5	11.634	18.47	6.360
2	3.0	9.486	33.52	5.185
3	4.5	7.734	45.80	4.228
4	6.0	6.306	55.81	3.447
5	7.5	5.141	63.97	2.810
6	9.0	4.192	70.62	2.291
7	10.5	3.418	76.05	1.868
8	12.0	2.787	80.47	1.523
9	13.5	2.272	84.08	1.242
10	15.0	1.852	87.02	1.013
15	22.5	0.667	95.32	0.365
20	30.0	0.240	98.31	0.131
25	37.5	0.087	99.39	0.047
30	45.0	0.031	99.78	0.017
35	52.5	0.011	99.92	0.006

Так, содержание кислорода в воде после прохождения через 40-ступенчатый зернистый слой общей высотой 0.60 м не превышает 2 мкг/л, что, например, позволяет уменьшить суммарную высоту слоя с 1.20 м для двухступенчатого электролизера [287] с сохранением указанного уровня редокс-сорбции. Достигнуть такого высокого уровня обескислороживания воды оказалось возможным без применения дорогостоящих реагентов и металлов, сложного оборудования и интенсивных токовых нагрузок [267, 352, 461-467]. Для реализации глубины обескислороживания воды 10 мкг/л (10 ppb) при выбранной скорости потока достаточно ограничиться 33-ступенчатым электролизером суммарной высотой 0.50 м.

## 7.5. Выводы

1. Явление редокс-сорбции лежит в основе концентрирования тяжелых металлов посредством селективного извлечения их ионов из многокомпонентных сред, последующего химического восстановления до металлического состояния и накопления в ионообменнике. В процессе последовательных трехкратных циклов насыщения–восстановления в ионообменник осаждается значительное количество металлической меди превышающее емкость по ионам (в 3-5 раз) и никеля (в 2-2.5 раза).

2. Посредством использования математической модели показана целесообразность и эффективность редокс-фильтра для удаления молекулярного кислорода в замкнутых проточных водных системах. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов показана эффективность использования нанокompозита медь-макропористый сульфокатионообменник с емкостью по металлическому компоненту  $5.0 \pm 0.5$  мэкв/см<sup>3</sup> для продолжительного и глубокого (до 10 мкг/л (10 ppb)) обескислороживания воды в замкнутых водных системах. Реализована производственная установка.

3. Для эффективной реализации процесса редокс-сорбции кислорода в открытых проточных системах зернистый слой был разделен на тонкие по

высоте ступени, каждая из которых поляризована током, близким к предельно допустимому значению при данной концентрации кислорода. Обескислороживание в таком многоступенчатом электролизере позволяет непрерывно получать воду с содержанием окислителя  $< 10$  ppb.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Опыт прошлых и настоящих исследований металл-ионообменных нанокomпозитов показывает, что на первый план выходят бифункциональные свойства этих материалов. Наночастицы металла заключены в поле твердого электролита, которым является нанопоровое пространство с фиксированными ионогенными центрами и подвижными возле них противоионами. Такая совокупность создает целый ряд преимуществ.

Во-первых, происходит объемное осаждение наночастиц металла. Первоначальное насыщение полимера противоионами металла (равномерное по объему) позволяет в последующем провести относительно равномерное химическое осаждение (восстановление) металла. Важно, что фиксированные ионогенные центры, освобожденные после завершения цикла насыщение-осаждение, вновь способны насыщаться ионами металла, циклы могут повторяться и содержание металлического компонента в матрице увеличиваться. Вследствие такой периодичности возможно точно регулировать заданное количество металла в матрице.

Во-вторых, опыт показал, что от цикла к циклу наномасштаб частиц сохраняется. В основном возрастает их плотность и изменяется характер взаимодействия от индивидуальных к коллективным образованиям. Данный переход наиболее значимо происходит на пороге перколяции электронной проводимости материала. В зависимости от целей могут быть созданы нанокomпозиты с индивидуальными наночастицами или сеткой электропроводящих коллективов наночастиц, что принципиально важно в применении нанокomпозитов. Для использования их в качестве катализаторов химических реакций важны индивидуальные свойства частиц. Применяя их в качестве реагентов химических реакций важно учитывать, что

интенсивность химического взаимодействия тем выше, чем больше число частиц, но до определенного предела, ограниченного порогом перколяции, на уровне которого поверхность частиц развита и максимально дефектна. И, наконец, использование НК как электрокатализаторов эффективно за порогом перколяции (т.е. на уровне выраженных коллективных взаимодействий), где они обеспечивают сеточную проводимость электродного материала. Следует отметить, что в последнем случае коллективные взаимодействия могут быть ослаблены и агрегация частиц снижена за счет дополнительного введения электропроводящего углеродного наполнителя в полимерную матрицу.

В-третьих, сама матрица с ее функциональными ионогенными группами может выступать источником необходимых реагентов и стоком для ионных продуктов, что важно при проведении каталитических, химических и электрохимических реакций с участием жидкой фазы.

Таким образом, на сегодняшний день четко просматривается путь целенаправленного синтеза сложных нанокompозитных систем. Он определяется задачами практики, в зависимости от которых металл допируется в полимерную матрицу в необходимом количестве, электропроводящий компонент в зависимости от типа реакции, а матрица заряжается противоионами, создающими необходимый состав и pH реакционной среды.

Теоретическое описание процессов с участием металл-ионообменных нанокompозитов включает построение концептуальных физико-химических и математических моделей макрокинетики и динамики, что надежно обосновывает закономерности и механизм процесса, а также существенно сокращает время оценки его эффективности. Поскольку металл-ионообменные нанокompозитные материалы имеют бифункциональную природу и сложную структуру, способны давать устойчивые промежуточные продукты, то и математическое описание требует всестороннего подхода. В данной работе потребовалось одновременное рассмотрение внешней

диффузии, внутренней диффузии по порам, сложной последовательной химической реакции и стадии ионного обмена. Опыт показал, что в зависимости от природы, состава нанокompозита и внешних воздействий вклад этих стадий различен, некоторые из них могут быть исключены из рассмотрения. Однако наиболее перспективным представляется общий подход, позволяющий в рамках единой модели учитывать необходимые внутренние и внешние факторы процесса и использовать ее в расчетах эффективности практической реализации нанокompозитных систем.



## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Ионообменным насыщением и химическим восстановлением ионов металла в макропористой сульфокатионообменной матрице получены металл-ионообменные нанокомпозиты  $Me^0$  ( $Cu^0$ ,  $Bi^0$ ,  $Ni^0$ ,  $Ag^0$ )-КУ-23 с широким спектром емкости (1-10 мэкв/см<sup>3</sup>) по металлическому компоненту. Установлена иерархическая структура наночастиц металла от единичных до объединенных в агрегаты. Индивидуальный или коллективный отклик наночастиц металла на внешние химические ( $O_2$ ) и электрохимические воздействия (электрический ток) определяется порогом перколяции электронной проводимости нанокомпозита.

2. Установленные кинетические и динамические закономерности редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды нанокомпозитами показали, что количество поглощенного кислорода возрастает с увеличением содержания металла на поверхности и в порах полимерной матрицы и достигает предельного значения. Происходит смена процесса ионизации индивидуальных частиц, продуктом которого являются противоионы металла, на процесс окисления агрегированных частиц с образованием слоев оксидов металла, что сопровождается проявлением максимума времени проскока кислорода из зернистого слоя в фильтрат.

3. Поставлены и решены математические задачи макрокинетики и динамики редокс-сорбции на нанокомпозитных материалах. Задачи включают основные стадии диффузионного переноса молекулярного окислителя и последовательной окислительно-восстановительной реакции с пространственным разделением продуктов. Учтен вклад диффузионного транспорта кислорода через раствор и двуслойную систему продуктов последовательной реакции окисления металла в порах матрицы в суммарную скорость процесса. Показана важная роль внешнедиффузионного переноса на начальных этапах процесса.

4. Теоретически и экспериментально показана определяющая роль электрического тока как фактора выведения процесса редокс-сорбции

кислорода во внешнедиффузионную область, что дает основание для реализации стационарного течения процесса. Поставлена и решена математическая задача макрокинетики редокс-сорбции на нанокompозитах металл-ионообменник при электрохимической поляризации. Дано численное решение. Воздействие тока проявляется в замедлении скорости продвижения фронтов отдельных стадий химической реакции наночастиц металла с кислородом за счет его электрохимического восстановления и повышении степени редокс-сорбции.

5. Исследования стадии переноса заряда показали, что наночастицы серебра и меди проявляют каталитическую активность. Рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности металлической фазы токи обмена близки по порядку к значениям, характерным для других известных катализаторов. Размерный по металлу и ионообменный по матрице факторы не оказывают заметного влияния на предельный диффузионный по кислороду ток. Наблюдаемое в ряде случаев понижение предельного тока обусловлено проявлением внутренних стадий.

6. На зернистом слое нанокompозита происходит перераспределение динамических параметров со сдвигом максимума поляризующего тока во времени, как и степени сорбции кислорода, на нижние менее окисленные слои. Для описания процесса редокс-сорбции кислорода была использована задача динамики в отсутствие поляризации. Особенностью явилось введение стадии электровосстановления кислорода, локализованной в поверхностном слое зерна. Проведен численный анализ динамических выходных кривых электрохимического обескислороживания воды. Найдены условия выхода процесса на стационарный режим.

7. Показано, что редокс-сорбция кислорода на зернистом слое нанокompозита, поляризуемом током, меньшим предельного внешнедиффузионного, осложнена внутренними стадиями (диффузией кислорода в порах полимерной матрицы и химической реакцией окисления наночастиц металла) и протекает со смешанным внутридиффузионно-

кинетическим контролем. В режиме поляризации предельным током процесс стабилизируется за счет выхода во внешнедиффузионную область.

8. Для реализации процесса редокс-сорбции кислорода в условиях, приближенных к предельному диффузионному току, зернистый слой был разделен на тонкие по высоте слои, каждый из которых поляризован током, близким к предельно допустимому значению при данной концентрации кислорода. Установлена возможность стационарного протекания процесса. Найдено удовлетворительное соответствие эксперимента и математической модели.

9. Полученные результаты позволяют теоретически оценить и организовать процессы селективного концентрирования меди из сложных по составу растворов и глубокого удаления растворенного кислорода из воды. Чередуя процессы сорбции и химического осаждения металла в ионообменники, можно извлекать металл в довольно больших количествах, в частности, до 300 масс.% меди из медно-цинковых растворов. Предложен и реализован в производстве сорбционно-химический способ глубокого обескислороживания воды в замкнутых проточных системах (<10 мкг/л) на медьсодержащем нанокompозите с оптимальной емкостью. Теоретический расчет показал, что процесс, проводимый в последовательно соединенных многоступенчатых электролизерах с поляризацией каждой ступени в режиме предельного внешнедиффузионного тока, позволяет получить воду в открытых проточных системах с заданным остаточным содержанием растворенного кислорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2007. – 336 с.
2. Поволоцкая А.В. Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства / А.В. Поволоцкая, А.В. Поволоцкий, А.А. Маньшина // Успехи химии. – 2015. – 84 (6). – С. 579-600.
3. Уваров Н.Ф. Ионика наногетерогенных материалов / Н.Ф. Уваров // Успехи химии. – 2007. – 76 (5) – С. 454-473.
4. Справочник по технологии наночастиц / Ред. Масуо Хосокава [и др.]. Пер. с англ. колл. переводчиков; науч. ред. Ярославцев А.Б., Максимовский С.Н. – М.: Научный мир, 2013. – 730 с.
5. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – 70 (4) – С. 307-329
6. Ролдугин В.И. О едином механизме действия поверхностных сил различной природы / В.И. Ролдугин // Коллоидный журнал. – 2015. – Т.77, №2. – С. 214-218.
7. Klabunde K.J. Free Atoms, Clusters and Nanoscale particles / К.К. Клабунде. – N.Y., 1994. – 311 p.
8. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии / И.В. Мелихов // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 7-14.
9. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов. – М.: Бином, 2006. – 315 с.
10. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
11. Saprik I. Nanocomposite structures and dispersions / I. Saprik. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 301 p.
12. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

- 13.Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // Рос. хим. журн., 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22-29.
- 14.Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований / Уайтсайдс Дж. [и др.] Под ред. М. Роко [и др.] – М.: Мир, 2002. – 292 с.
- 15.Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2006. 2-е изд, доп. – 336 с.
- 16.Петрий О.А. Размерные эффекты в электрохимии / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // Успехи химии. – 2001. – 20 (4). – С. 330-344.
17. Riley D.J. Electrochemistry in nanoparticle science / D.J. Riley // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2002. – Vol. 7, № 3-4. – P. 186-192.
- 18.Więckowski A. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces / Ed. A. Więckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas. – New York Basel: Marcel Dekker, Inc. 2003. – 970 p.
- 19.Подловченко Б.И. Электродокатализ на модифицированных полимерами электродах / Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев // Успехи химии. – 2002. – 71 (10). – С. 950-965.
- 20.Nicolais L. Metal – Polymer Nanocomposites / Ed. L. Nicolais, G. Carotenuto. – New Jersey: Wiley, 2005. – 319 p.
- 21.Adsorption of ozone and plasmonic properties of gold hydrosol: the effect of the nanoparticle size / B.G. Ershov [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17, № 28. – P. 18431-18436.
- 22.Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2001. – 70 (10). – С. 915-933.
- 23.Утехина А.Ю. Органические наночастицы / А.Ю. Утехина, Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2011. – 80 (3). – С. 233-248.
- 24.Shabatina T.I. Self-Assembled Nanostructures in Silver–Cholesterol and Silver–Thiocholesterol Systems / T.I. Shabatina, A.A. Belyaev, G.B. Sergeev // BioNanoSci. – 2013. – № 3. – P. 289-294.

25. Synthesis, characterization and liquefied petroleum gassing of cobalt acetylenedicarboxylate and its polymer / S. Singh [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – № 192. – P. 503-511.
26. Локальное окружение катионов кобальта (2+) и никеля (2+) в полиакрилатных матрицах / Н.Н. Трофимова [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2013. Т. 77, №9. – С. 1286-1289.
27. Серебрякова Н.В. Формирование бимодального ансамбля наночастиц серебра в растворах полимеров / Н.В. Серебрякова, О.Я. Урюпина, В.И. Ролдугин // *Коллоид. журн.* – 2005. – Т. 67, № 1. – С. 87-93.
28. Исследование взаимодействия наночастиц кремнезема и металлов методом спектрофотометрии / А.А. Ревина [и др.] // *Журн. физич. химии*. – 2013. – Т. 87, №2. – С. 262-269.
29. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии / Т.А. Котельникова [и др.] // *Сорбц. и хроматограф. процессы*. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 295-303.
30. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
31. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой / А.Д. Помогайло // *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 64-73.
32. Directed self-assembly of nanoparticles / M. Grzelczak [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4, № 7. – P. 3591–3605.
33. Нанокомпозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] – М.: Наука, 2009. – 391 с.
34. *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications* / Ed. X. Wang // New York: Nova Sc. Publ., 2013. – 422 p.
35. Бронштейн Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // *Успехи химии*. – 2004. – 73 (5). – С. 542-557.

- 36.Помогайло А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Успехи химии. – 2011. – 80 (3). – С. 272-307.
- 37.Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах / Н.Б. Ферапонтов [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 703-720.
- 38.Худякова С.Н. Кинетика набухания геля сшитого поливинилового спирта в процессе синтеза медьсодержащего композита на его основе / С.Н. Худякова, М.Г. Токмачев, Н.Б. Ферапонтов // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87, №7. – С. 1243-1248.
- 39.Закономерности формирования частиц высокодисперсного никеля в пористых полимерных матрицах / С.В. Стаханова [и др.] // Высокомогл. соедин. – 1997. – Т.39, №2. – С. 312-317.
- 40.Chemical synthesis and characterization of the C<sub>60</sub>-Pd polymer spherical nanoparticles / E. Brancewicz [et al.] // Electrochim. Acta. – 2014. – Vol. 128. – P. 91-101.
- 41.Polymer-grafted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoparticles for controlled dispersion in poly(ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites / M. Wähländer [et al.] // Polymer.– 2014. – V. 55. – P. 2125–2138.
- 42.Трипачев О.В. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH / О.В. Трипачев, М.Р. Тарасевич // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87, №5. – С. 835–841.
- 43.The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters / M. Nesselberger [et al.] // Nature Materials. – 2013. – № 12. – P. 919–924.
- 44.Strong Effects of Cluster Size and Air Exposure on Oxygen Reduction and Carbon Oxidation Electrocatalysis by Size-Selected Pt<sub>n</sub> (n ≤ 11) on Glassy Carbon Electrodes / S. Proch [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – № 135. P. 3073–3086.

- 45.Размерные эффекты при последовательном окислении-восстановлении наночастиц Co в катализаторе Co/SiO<sub>2</sub> / П.А. Чернавский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87, №8. – С. 1356-1360.
- 46.From transient to steady state deformation and grain size: A thermodynamic approach using elasto-visco-plastic numerical modeling / M. Herwegh [et al.] // J. Geophys. Res. Solid Earth. - Vol. 119. – 2014. –P. 900-918.
- 47.Полторац О.М. Лекции по химической термодинамике / О.М. Полторац. – М.: Высш. шк. 1971. – 256 с.
- 48.Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход / А.И. Русанов // Рос. хим. журн, 2006. – Т. L, № 2. – С. 145-151.
- 49.Plieth W.J. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in surface enhanced raman scattering / W.J. Plieth // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86. – P. 3166-3170.
- 50.Вигдорович В.И. К термодинамике наноструктурированных материалов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 415-421.
- 51.Defay R. Tension superficielle et adsorption / R. Defay, I. Prigogine Paris: Dunod. 1951. цит. по Вашкялис А.Ю. О термодинамических аспектах стабильности растворов химического осаждения металлов. // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – С. 1770-1773.
- 52.Pu Yi.-Ch. Modulation of charge carrier dynamics of Na<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Au-Cu<sub>2</sub>O Z-scheme nanoheterostructures through size effect / Yi.-Ch. Pu, W.-H. Lin, Yu.-J. Hsu // Appl. Cat. B: Environmental. – 2015. – № 163. – P. 343–351.
- 53.Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами / Т.Н. Ростовщикова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 47-60.
- 54.Криохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов / Т.И. Шабатина [и др.] // Успехи химии. – 2007. – 76 (12). – С.1202-1218.



55. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu Nanoparticles / R. Reske [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – № 136. – P. 6978–6986.
56. The size effect of titania-supported Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity towards methanol oxidation reaction primarily via the bifunctional mechanism / Ch.-Ch. Ting [et al.] // J. of Power Sources. – 2015. – № 280. – P. 166-172.
57. Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoelectrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is Not Always Beneficial / I.N. Leontyev [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – № 115. – P. 5429–5434.
58. Rao C.N.R. Physical and chemical properties of nano-sized metal particles / Metal-Polymer Nanocomposites / C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas. – Edit. L. Nicolais, G. Carotenuto. – N.J.: Wiley-Interscience, 2005. – P. 1-36.
59. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 491 с.
60. Dorfner K. Ion Exchangers / Ed. K. Dorfner. – Berlin and New-York: Walter de Gruyter, 1991. – 1494 p.
61. Кассиди Г.Д. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) / Г.Д. Кассиди, К.А. Кун; под ред. В.А. Кропачева. – Л.: Химия, 1967. – 272 с.
62. Кожевников А.В. Электроноинообменники / А.В. Кожевников. – Л.: Химия, 1972. – 128 с.
63. Вольф Л.А. Волокна с особыми свойствами / Под ред. Л.А. Вольфа. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
64. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна / М.П. Зверев. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
65. Ергожин Е.Е. Редоксиониты / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. – Алма-Ата: Наука, 1983. – 288 с.
66. Ергожин Е.Е. Окислительно-восстановительные ионообменники / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. – Алматы.: РИО ВАК РК, 2000. – 202 с.

- 67.Никольский Б.П. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
- 68.Захарьевский М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский; под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. – Л.: Химия, 1975. – 304 с.
- 69.Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
- 70.Химические активные полимеры и их применение / Под. ред. К.М. Салдадзе. – Л.: Химия, 1969. – 312 с.
- 71.Zagorodni A.A. Ion Exchange Materials / A.A. Zagorodni. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 477 p.
- 72.Кравченко Т.А. Кинетика и динамика процессов в редокситах / Т.А. Кравченко, Н.И. Николаев. – М.: Химия, 1982. – 144 с.
- 73.Kravchenko T.A. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption in Ion Exchange / T.A. Kravchenko, I.V. Aristov; ed. D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. – New York-Basel: M. Dekker, 2000. – 905 p. (P.691-764).
- 74.Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев [и др.] // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, №3. – С. 191-220.
- 75.Электрохимия нанокомпозитов металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] – М.: Наука, 2013. – 365 с.
- 76.Волков В.В. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода / В.В. Волков, Т.А. Кравченко, В.И. Ролдугин // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, №5. – С. 465-482.
- 77.Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
- 78.Cathodic reduction of nitrobenzine on the packed-bed copper electrode / S. Yoshizawa [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 49, № 11. – P. 2889-2891.

79. Yoshizawa S. Modification of the packed bed electrode and its potential distribution / S. Yoshizawa, Z. Takehara, Z. Ogumi // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1976. – Vol. 49, № 12. – P. 3372-3375.
80. Электропроводность металлсодержащих редокситов / Т.А. Кравченко [и др.] // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 204-206.
81. Аристов И.В. Макрокинетика твердофазной электрокристаллизации меди в ионообменной матрице / И.В. Аристов, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, №7. – С. 898-902.
82. Mills G.F. Oxygen removal from water by ammine exchange resins / G.F. Mills, B.N. Dickinson // Ind. and Eng. Chem. – 1949. – Vol. 41, № 12. – P. 2842-2844.
83. А.с. 119484 СССР. МПК 85b 1. Способ очистки воды. / Корыстин П.В. [и др.]. Заявитель и патентообладатель Корыстин П.В. [и др.]. № 605621/23; заявл. 08.08.58; опубл. 15.04.59. Бюл. № 8. – 2 с.
84. А.с. 168872 СССР. МПК С 08 h С 02 b. Способ получения электронообменников / Мусалев Н.С. № 758822/23-4; заявл. 05.01.62; опубл. 26.02.65. Бюл. № 5. – 2 с.
85. Вольф И.В. Некоторые вопросы получения и исследования медьсодержащих электроноинонообменников / И.В. Вольф, П.В. Корыстин, И.С. Щербинская // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: ВГУ, 1971. – Вып. 5. – С. 149-153.
86. А.с. 735598 СССР. МПК C08F 220/02 C08F 8/00 C08J 5/20. Способ получения электроноинонообменников / Кожевников А.В., Самофалова М.М. Заявитель и патентообладатель Северо-западный заочный политехнический институт. № 2159291/23-05; заявл. 18.07.75; опубл. 25.05.80. Бюл. №19. – 2 с.
87. Кожевников А.В. Оптимизация условий получения электроноинонообменников для схем водоподготовки / А.В. Кожевников, С.Л. Озерова // Повышение эффективности теплоэнергетического оборудования тепловых электрических станций. – Иваново, 1984. – С. 133-135.

88. Pat. 3578609 USA. Int. cl. C07c 5/02. Ion exchange resin containing zero-valent metal / Haag W.O. [et al.]. № 672,007; filed 2.10.1967; pat. 11.05.71. – 3 p.
89. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители: Справ. / А.А. Лурье. – М.: Химия, 1972. – 320 с.
90. Масютин Н.Н. Изучение электронообменных свойств активных углей / Н.Н. Масютин, Н.А. Кузин, А.А. Блохин // Журн. прикл. химии. – 1973. – Т. 46, Вып. 10. – С. 2211-2213.
91. Коссов И.И. Бурые угли как природные электронообменники / И.И. Коссов, И.В. Александров, А.И. Камнева // Химия твердого топлива. – 1984. – № 4. – С. 41-46.
92. Кожевников А.В. Удаление кислорода из питательной воды пароэнергетических установок: Учебное пособие / А.В. Кожевников. – Л.: СЗПИ, 1981. – 57 с.
93. Кравченко Т.А. Обескислороживание воды редокситами / Т.А. Кравченко, А.Я. Шаталов. Ионообменные методы очистки веществ: Уч. пособие; Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. – Воронеж: ВГУ, 1984. – 371 с.
94. Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes / H.W. Rollins [et al.] // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 8031-8036.
95. Nanoscale cavities in ionomer membrane for the formation of nanoparticles // Y.-P. Sun [et al.] // J. Memb. Sci. – 2004. – Vol. 245. – P. 211–217.
96. Беспалов А.В. Получение и электропроводящие свойства модифицированных ионообменных материалов с наноразмерными включениями серебра: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.В. Беспалов. – Краснодар, 2012. – 24 с.
97. Formation of silver nanoparticles in poly(perfluorosulfonic) acid membrane / A. Sachdeva [et al.] // Anal. Chem. – 2006. – Vol. 78. – P. 7169-7174.
98. Local conditions influencing in situ formation of different shaped silver nanostructures and subsequent reorganizations in ionomer membrane // S. Patra [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117. – P. 12026-12037.

99. Morphological changes of gel-type functional polymers after intermatrix synthesis of polymer stabilized silver nanoparticles / J. Bastos-Arrieta [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – Vol. 8. – P. 255-258.
100. Кравченко Т.А. Особенности обмена  $H^+$ - $Cu^{2+}$  на электроно-катионообменнике с ультрадисперсной медью / Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина, В.А. Крысанов // *Журн. физич. химии*. – 2002. – Т. 76, №10. – С. 1812-1817.
101. Исследование кинетики процесса восстановления на электрононообменниках / Г.Г. Чувилева [и др.] // *Окислительно-восстановительные высокомолекулярные соединения*. – Л., 1967. – С. 42-46.
102. Transport properties of nanocomposites  $Cu^0 \cdot KU-23$  and  $Ag^0 \cdot KU-23$  / E.S. Kipriyanova [et al.] // *Book abs. "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes"*. – Krasnodar-Tuapse, 7-12 June 2010. – Krasnodar. – 2010. – P. 77-79.
103. Динамика изменения реакционной среды при восстановлении ионов  $Cu^{2+}$  гидразинбораном и ее роль в формировании металлических наночастиц в полимерных растворах / О.Е. Литманович [и др.] // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2001. – Т.43, №8. – С.1315-1320.
104. Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов / А.Д. Помогайло // *Успехи химии*. – 1997. – Т.66 (8). – С.750-790.
105. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. – Минск: Изд-во «Университетское». – 1987. – 270 с.
106. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц / Б.М. Сергеев [и др.] // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. – Т. 41, № 5. – С. 308-314.
107. Zolotukhina E.V., Kravchenko T.A. Synthesis and kinetics of growth of metal nanoparticles inside ion-exchange polymers / E.V. Zolotukhina, T.A. Kravchenko // *Electrochem. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 3597-3604.

108. Формирование наноразмерных кластеров меди в ионообменной матрице / Т.А. Кравченко [и др.] // Докл. Академии наук. – 2010. – Т. 433, № 1. – С. 55-58.
109. Микроструктура и перенос заряда в тонких пленках на основе нанокомпозитов металл-полимер / С.А. Завьялов [и др.] // Журн. физич. химии. – 2006. – Т. 80, № 9. – С. 1650-1655.
110. Смирнов В.В. Катализ иммобилизованными наночастицами / В.В. Смирнов // Труды Пятой сессии Международной школы повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий" / под ред. В.А. Махлина. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 1999. – Т. 2. – 265 с.
111. Forster R.J. Nanoparticle–metallopolymer assemblies: charge percolation and redox properties / R.J. Forster, L. Keane // J. Electroanal. Chem. – 2003. – Vol. 554-555. – P. 345-354.
112. Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов / Н.В. Шельдешов [и др.]// Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 213-221.
113. Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике / С.В. Пешков [и др.] // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1493-1500.
114. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта / А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 9-10. – С. 8-18.
115. Петрий О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов / О.А. Петрий // Успехи химии. – 2015. – 84 (2). – С. 159–193.
116. Окислительно-восстановительные реакции в нанокомпозитах на матрице сульфированного политетрафенилкаликс[4]резорцинарена / Г.Н. Альтшулер [и др.] // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 4. – С. 743-747.
117. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанокомпозитом серебро-сульфокатионообменник КУ-23 различной ионной

- формы / Е.С. Киприянова [и др.] // Журн. физич. химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1104-1110.
118. Маршаков И.К. Влияние анионов-активаторов на анодное окисление серебра в щелочных средах. I. Чисто-щелочные растворы / И.К. Маршаков, Н.Н. Лесных, Н.М. Тутукина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9, №3. – С. 228-233.
119. Pal T. Nucleophile-induced dissolution of gold and silver in micelle / T. Pal // Res. Comm. Curr. Sci. – 2002. – Vol. 83, № 5. – P. 627-628.
120. Helfferich F. Ion exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions / F. Helfferich // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69, №4. – P.1178-1187.
121. Николаев Н.И. Математический анализ диффузионной кинетики и стационарной динамики в редокситах / Н.И. Николаев // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9, № 4. – С. 870-882.
122. Schmuckler C. Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes / C. Schmuckler // React. Polym. – 1984. – Vol. 2, № 1-2. – P. 103-110.
123. Dana P. Kinetics of ion exchange process with moving boundary / P. Dana, T. Wheelock // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1974. – Vol. 13, №1. – P. 20-26.
124. Woldt B. Kinetik und Dynamik der Nickelsorption aus Galvanik-Spülwässern an Polyacrylsäure-Kationenaustauschern. Teil 2: Untersuchungen zur Dynamik und zur Regenerierung der Harze / B. Woldt [et al.] // Acta hydrochim. hydrobiol. – 1990. – B. 18, №5. – S. 571-580.
125. Кузьминых В.А. Диффузионная кинетика с необратимой химической реакцией / В.А. Кузьминых, Т.А. Кравченко, Н.А. Калядина // Журн. физич. химии. – 1997. – Т. 71, №12. – С.2211-2215.
126. Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый редоксит - раствор. I. К теории окисления редокс-мембран / Т.А. Кравченко, Л.А. Шинкевич // Журн. физич. химии. – 1986. – Т. 60, №10. – С. 2599-2600.

127. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый редоксит-раствор. II. Окисление редокс-волокон и зерен / Л.А. Шинкевич [и др.] // Журн. физич. химии. – 1986. – Т. 60, №10. – С. 2601-2604.
128. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый редоксит - раствор. III. Скорость превращения при различных соотношениях кинетических параметров парциальных процессов / Л.А. Шинкевич [и др.] // Журн. физич. химии. – 1989. – Т. 63, №8. – С. 2063-2066.
129. Применение модели динамики окислительно-восстановительных процессов на сорбентах для анализа процесса восстановления кислорода из воды / Л.А. Шинкевич, Л.Н. Полянский [и др.] // Теор. основы хим. технол. – 1991. – Т.25 – С. 892-894.
130. Калиничев А.И. Новая кинетическая модель многокомпонентного массопереноса и концентрационные волны в бифункциональной матрице нанокмозитов / А.И. Калиничев // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2013. – Т. 13, № 4. – С. 413-428.
131. Kalinitchev A.I. New kinetic computerized model for multicomponent mass transfer in bi-functional matrix of nanocomposites / I.A. Kalinitchev // Advances in Nanoparticles. – 2013. – № 2. – P. 191-203.
132. Hwang Y.-L. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions / Y.-L. Hwang, F.G. Helfferich // React. Funct. Polym. – 1987. – V. 5, №. 2. – P. 237-253.
133. Твердофазный нанореактор на основе каликс[4]резорцинарина. Гелевая диффузионная кинетика ионного обмена / О.Г. Альтшулер [и др.] // Теор. осн. хим. технол. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 47-53.
134. Али-заде Р.А. Механизм первой стадии образования наночастиц магнетита, полученных методом химического осаждения / Р.А. Али-заде // Журн. физич. химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1333-1337.
135. Разумов В.Ф. Кинетика бимолекулярной химической реакции в микроэмульсиях и мицеллярных растворах / В.Ф. Разумов, Б.В. Барышников, М.В. Разумов // Докл. Акад. Наук. – 1996. – Т. 348, № 1. – С. 62-65.



136. Михайлов О.В. Ионнообменные процессы в тонкопленочных биополимер-иммобилизованных металлосульфидах / О.В. Михайлов, Р.А. Юсупов – М.: КомКнига, 2007. – 272 с.
137. Математическое описание кинетики редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом размера частиц металла в металлсодержащем электроноинообменнике / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физич. хим. – 2007. – Т. 81, № 2. – С. 320-326.
138. Кинетика восстановительной сорбции молекулярного кислорода нанокompозитами серебро-сульфокатионообменник КУ-23 / С.В. Пешков [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2009. – Т. 9, № 2. – С. 221-232.
139. Распределение частиц по размерам в модели макрокинетики восстановления молекулярного кислорода нанокompозитом металл-ионообменник / С.В. Пешков [и др.] // Журн. физич. хим. – 2011. – Т. 85, № 9. – С. 1735-1741.
140. Ионный обмен и редокс-реакция в нанокompозитах металл-ионообменник / Е.С. Киприянова [и др.] // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, № 7. – С. 1245-1250.
141. Киприянова Е.С. Ионный обмен и редокс-реакция в нанокompозитах металл (Cu, Ag)-ионообменник КУ-23/ Е.С. Киприянова, Т.А. Кравченко, Д.В. Конев // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, № 8. – С. 1405-1410.
142. Греков С.П. Изотермическая сорбция на слое сорбента с химической реакцией первого порядка / С.П. Греков, А.Е. Калюсский // Журн. физич. химии. – 1986. – Т. 60, № 11. – С. 2782-2787.
143. Греков С.П. Динамика сорбции на слое сорбента с необратимой реакцией псевдопервого порядка / С.П. Греков, А.Е. Калюсский // Журн. физич. химии. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 2572-2576.
144. Лейкин Ю.А. Упрощенная модель динамики сорбции с химическим лимитированием / Ю.А. Лейкин Е.А. Кириллов // Журн. физич. химии. – 1996. – Т. 70, № 2. – С. 307-310.

145. Веницианов Е.В. Динамика радиоактивной сорбции при очистке воды от химических загрязнений. I. Линейная модель процесса, лимитируемого внешнедиффузионной кинетикой / Е.В. Веницианов, С.Л. Дягилев, В.Н. Шубин // Журн. физич. химии. – 1990. – Т. 64, № 7. – С. 3059-3064.
146. Шинкевич Л.А. Динамика окислительно-восстановительных процессов на стадийно окисляющихся сорбентах / Л.А. Шинкевич, А.И. Калиничев, Т.А. Кравченко // Теор. основы хим. технол. – 1988. – Т. 22, № 1. – С. 49-53.
147. Динамика восстановительной сорбции кислорода зернистым слоем электронообменника с различной дисперсностью меди / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физич. хим. – 2009. – Т. 83, № 5 – С. 948-953.
148. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction / Y. Bing, [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39, № 6. – P. 2184-2202.
149. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang [et al.] // Applied Energy. – 2011. – Vol. 88, № 4. – P. 981-1007.
150. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells / Z. Chen [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2011. – Vol. 4, № 9. – P. 3167-3192.
151. Larminie J. Fuel Cells System Explained. -2<sup>nd</sup> ed. / J. Larminie, A. Dicks. – John Wiley & Sons, 2003. – 428 p.
152. Debe M.K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells / M.K. Debe // Nature. – 2012. – Vol. 486. – P. 43-51.
153. Lamy C. Electrocatalysis with electron-conducting polymers modified by noble metal nanoparticles / C. Lamy, J.-M. Leger // Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces / Ed. by A. Wieckowski, E.R. Savinova, C. Vayenas. – N.Y.-Basel: M. Dekker, 2003. – Ch. 25.
154. Song C. Electrocatalytic oxygen reduction reaction / C. Song, J. Zhang // PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications / Ed. by J. Zhang – London: Springer-Verlag, 2008. – Ch. 2. P. 89-129.

155. Cheng F. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts / F. Cheng, J. Chen // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41, № 6. – P. 2172-2192.
156. Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion / J. Monnier [et al.] // *Corrosion Science.* – 2011. – Vol. 53, № 8. – P. 2468-2473.
157. Nakayama S. A Mechanism for the Atmospheric Corrosion of Copper Determined by Voltammetry with a Strongly Alkaline Electrolyte / S. Nakayama, T. Notoya, T. Osakai // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – Vol. 157, № 9. – P. C289-C294.
158. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism / I. Katsounaros [et al] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14, № 20. P. 7384-7391.
159. Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide / T.-P. Feller [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134, № 9. – P. 4072-4075.
160. Strbac S. The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode / S. Strbac // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1597-1604.
161. Wroblowa H.S. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion / H.S. Wroblowa, Y.-C.-Pan, G. Razumney // *J. Electroanal. Chem.* – 1976. – Vol. 69. – P. 195-201.
162. Багоцкий В.С. Электрохимическое восстановление кислорода / В.С. Багоцкий, Л.Н. Некрасов, Н.А. Шуилова // *Успехи химии.* – 1965. – Т. 34, № 10. – С. 1697-1720.
163. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
164. Ньюмен Дж. Электрохимические системы – М.: Мир. – 1977. – 464 с.

165. Tanaka A. Oxygen reduction on single crystal platinum electrodes in phosphoric acid solutions / A. Tanaka, R. Adzic, B. Nikolic // J. Serb. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 64, №11. – P. 695-705.
166. Kinetic study of oxygen electro-reduction on  $Ru_xS_y(CO)_n$  based catalyst in 0.5 M  $H_2SO_4$  / S. Dnron [et al.] // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2001. – Vol. 4, №1. – P. 17-23.
167. Nicolas A.-V. Electrocatalysis of  $O_2$  reduction at polyaniline+molybdenum-doped ruthenium selenide composite electrodes / A.-V. Nicolas, C. Sandro, M. Marco // J. Electroanal. Chem. – 2000. – Vol. 481, №2. – P. 200-207.
168. Yamamoto K. 4-Electron reduction of dioxygen on a glassy carbon electrode modified by polyaniline- $Co_2$ -porphyrin complex / Y. Kimihisa, N. Shinsuke, M. Akiko // Mol. Cryst and Liq. Cryst Sci. and Technol A N1. –1999. – Vol. 342. – P. 255-260.
169. Sidik R.A. DFT study of  $O_2$  reduction on platinum / R.A. Sidik, A.B. Anderson /Joint International Meeting: The 200 Meeting of the Electrochemical Society and the 52 Meeting of the International Society of Electrochemistry, San Francisco, Calif., 2-7 Sept 2001: Theses — San Francisco, 2001. – P. 1055.
170. Сивер Ю.Г. О величине предельного тока на вращающемся электроде / Ю.Г. Сивер, Б.Н. Кабанов // Журн. физич. химии. – 1948. – Т. 22, № 1. – С. 53-57.
171. Красильщиков А.И. О процессах кислородной деполяризации / А.И. Красильщиков // Журн. физич. химии. – 1949. – Т. 23, № 3. – С. 332-338.
172. The electrochemical behaviour of oxygen and hydrogen peroxide on silver electrodes / G. Bianchi [et al.] // Electrochim. Acta. – 1961. – Vol. 4. – P. 232-241.
173. Красильщиков А.И. Кинетика катодного восстановления кислорода / А.И. Красильщиков // Журн. физич. химии. – 1952. – Т. 26, № 2. – С. 216-223.
174. Исследование состояния кислорода, адсорбированного на поверхности серебра, методом вторичной ионной эмиссии / Я.М. Фогель [и др.] // Журн. физич. химии. – 1964. – Т. 38, № 10. – С. 2397-2402.

175. Sawyer D.T. Kinetics for oxygen reduction at platinum, palladium and silver electrodes / D.T. Sawyer, R.J. Day // *Electrochim. Acta.* – 1963. – Vol. 8. – P. 589-594.
176. Ghandehari M.H. The electrochemical reduction of oxygen on copper in dilute sulphuric acid solutions / M.H. Ghandehari, T.N. Andersen, H. Eyring // *Corrosion science.* – 1976. – Vol. 16. – P. 123-135.
177. The electrochemical reduction of oxygen on polycrystalline copper in borax buffer / M.V. Vazquez [et al.] // *J. Electroanal. chem.* – 1994. – Vol. 374. – P. 189-197.
178. Miller B. Rotating ring-disk electrode studies of corrosion rates and partial currents: Cu and Cu<sub>30</sub>Zn in oxygenated chloride solutions / B. Miller, M.I. Bellavance // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – Vol. 119, № 11. – P. 1510-1517.
179. King F. Effect of interfacial pH on the reduction of oxygen on copper in neutral NaClO<sub>4</sub> solution / F. King, C.D. Litke, Y. Tang // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 384. – P. 105-113.
180. King F. Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution / F. King, M.J. Quinn, C.D. Litke // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 385. – P. 45-55.
181. Somasundrum M. Amperometric determination of hydrogen peroxide at a copper electrode / M. Somasundrum, K. Kirtikara, M. Tanticharoen // *Analytica Chimica Acta.* – 1996. – Vol. 319. – P. 59-70.
182. Jiang T. Determination of the kinetic parameters of oxygen reduction on copper using a rotating ring single crystal disk assembly (RRD<sub>Cu(hkl)</sub>E) / T. Jiang, G.M. Brisard // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. – P. 4487-4496.
183. Balakrishan K. Cathodic reduction of oxygen and brass / K. Balakrishan, V.K. Venkatesan // *Electrochim. Acta.* – 1979. – Vol. 24. – P. 131-138.
184. Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Y. Lu [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 3972-3978.
185. Predicting size effect on diffusion-limited current density of oxygen reduction by copper wire / Y. Lu [et al.] // *Chinese journal of Oceanology and Limnology.* – 2011. – Vol. 29, № 1. – P. 75-79.

186. Крылов О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О.В. Крылов, В.Ф. Киселев. – М.: Химия, 1981. – 288 с.
187. Герасимов В.В. Оценка величины энергии адсорбции кислорода на металлах / В.В. Герасимов, В.В. Герасимова // Журн. физ. хим. – 1990. – Т. 64, №12. – С. 3382-3383.
188. Hartinger S. The electrochemical interface between copper(111) and aqueous electrolytes / S. Hartinger, K. Doblhofer // J. Electroanal. Chem – 1995. – Vol. 380, №1-2. – P. 185-191.
189. Трунов А.М. Электродный катализ процесса ионизации молекулы кислорода / А.М. Трунов // Укр. хим. журн. – 1996. – Т. 62, № 5-6. – С. 113-117.
190. Кичеев А.Г. Механизмы сорбции кислорода на серебряном электроде / А.Г. Кичеев // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Международной конференции, Саратов. – 1999. – С. 192-193.
191. Chang Ch.-Ch. Kinetics of oxygen reduction at oxide-derived Pd electrodes in alkaline solution / Ch.-Ch. Chang, T.-Ch. Wen, H.-J. Tien // Electrochim Acta. – 1997. – Vol. 42, №4. – P. 557-565.
192. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов; Исследование коррозии меди / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 8. – С. 1131-1140.
193. Головнева Л.Б. Влияние кислорода на коррозию меди, катодно поляризуемой в разбавленных соляной и азотной кислотах / Л.Б. Головнева, В.А. Макаров // Защита металлов. – 1988. – Т. 24, №2. – С. 272-274.
194. Головнева Л.Б. Коррозия катодно-поляризуемой меди в серной кислоте / Л.Б. Головнева, В.А. Макаров, Ю.Е. Рогинская // Защита металлов. – 1982. – Т. 18, №3. – С. 406-409.
195. Лазаренко-Маневич Р.М. Электроотражение корродирующего медного катода в кислых растворах / Р.М. Лазаренко-Маневич, Л.Б. Головнева // Электрохимия. – 1988. – Т.24, №9. – С.1244-1251.

196. Роль выделения водорода в процессе растворения меди при катодной поляризации / И.В. Крейзер [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. – Т. 4, №2. – С. 123-126.
197. Парциальные реакции растворения меди при катодной поляризации в кислых средах / И.В. Крейзер [и др.] // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, №1. – С. 28-30.
198. In situ Raman spectroscopy of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes / E.R. Savinova [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1997. – Vol. 430. – P. 47-56.
199. Delahay P. A polarographic method for the indirect determination of polarization curves for oxygen reduction on various metals II. Application to nine common metals / P. Delahay // J. Electrochem. Soc. – 1950. – Vol. 97, № 6. – P. 205-212.
200. Shanley C.W. Differential reflectometry of corrosion products of copper / C.W. Shanley, R.E. Hummel, E.D.J. Verink // Corrosion science. – 1980. – Vol. 20. – P. 481-487.
201. Радюшкина К.А. Редокс-процессы и электрокатализ реакции восстановления кислорода на электросорбированном и инкорпорированном в полимерную пленку тетра-2,3-пиридинопорфиразине кобальта / К.А. Радюшкина, М.Р. Тарасевич, М.В. Радина // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, №1. – С. 5-10.
202. Gojkovic S.Lj. Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction. I. Characterization of the electrocatalyst / S.Lj. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145, №10. – P. 3493-3499.
203. Anson F.C. Novel multinuclear catalysts for the electroreduction of dioxygen directly to water / F.C. Anson, Sh. Chunnian, S. Beat // Accounts Chem. Res. – 1997. – Vol. 30, №11. – P. 437-448.

204. Yuasa M. Hydroxy-substituted cobalt tetraphenyl-porphyrins as electrocatalysts for the reduction of O<sub>2</sub> / M. Yuasa, B. Steiger, F.C. Anson // *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. – 1997. – Vol. 1, №2. – P. 181-188.
205. Gouerec P. Oxygen reduction in acidic media catalyzed by pyrolyzed cobalt macrocycles dispersed on an active carbon: The importance of the content of oxygen surface groups on the evolution of the chelate structure during the heat treatment / P. Gouerec, M. Savy, Riga // *J. Electrochim. Acta*. – 1998. – Vol. 43, №7. – P. 743-753.
206. Comparative study of the electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanine and cobalt naphthalocyanine for the reduction of oxygen and the oxidation of hydrazine / M. Isaacs [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 1998. – Vol. 43, №12-13. – P. 1821-1827.
207. Жутаева Г.В. Сопоставление закономерностей электро-восстановления кислорода на платиновых микро- и макроэлектродах, покрытых пленкой нафтона / Г.В. Жутаева, К.А. Радюшкина, М.Р. Тарасевич // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 34, №11. – С. 1336-1342.
208. Close structural analogues of the cytochrome c oxidase Fe[a3]/C[B] center show clean 4e<sup>-</sup> electroreduction of O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O at physiological pH / J.P. Collman [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, №9. – P. 1387-1388.
209. Addi A.A. Films minces de Ni[x]Co[3-x]O[4] avec 0<=x<=1 prepares par nebulisation reactive pour l'electrocatalyse. 2. Comportement electrochimique / A.A. Addi, J. Douch, M. Hamdani // *Ann. chim. Sci. mater.* – 1998. – Vol. 23, №4. – P. 589-606.
210. Deng Ch.Z. Sputtered cobalt-carbon-nitrogen thin films as oxygen reduction electrocatalysts. I. Physical and electrochemical characterization / Ch.Z. Deng, M.J. Dignam // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol. 145, №10. – P. 3507-3512.
211. A UV-visible study of the electropolymerization of CoTAPP at vitreous carbon and investigation of its catalytic activity towards the electroreduction of dioxygen / O.El. Mouahid [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 455, №1-2. – P. 209-222.



212. Lefevre M. O<sub>2</sub> reduction in PEM fuel cells: Activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors / M. Lefevre, J. P. Dodelet, P. Bertrand // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104, № BN 47. – P. 11238-11247.
213. Базанов М.И. Электрокатализ восстановления молекулярного кислорода полимерными фталоцианинами / М.И. Базанов // *Успехи химии порфиринов.* – СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. – 1999. – Т.2. – С. 242-278.
214. Использование метода циклической вольтамперометрии для оценки электрокаталитической активности макрогетероциклических комплексов в реакции электровосстановления диоксида / М.И. Базанов, А.В. Петров, Г.В. Жутаева и др. // *Международная конференция “Электрокатализ в электрохимической энергетике”*, Москва, 15-17 апр. 2003 г.: Тез. докл. – М., 2003. – С. 42.
215. Кислородный электрод для топливных элементов с полимерным электролитом / М.Р. Тарасевич [и др.] // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Международной конференции*, Саратов. – 1999. – С. 301-302.
216. Pica E.M. Oxygen electroreduction by cyclic voltammetry and chronopotentiometry / E. M. Pica, I. Teuca // *Stud. Univ. Babes-Bolyai. Chem.* – 1993. – Vol. 38, №1-2. – P. 75-80.
217. Hirano Sh. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes / Sh. Hirano, K. Junbom, S. Supramaniam // *Electrochim. Acta.* – 1997. – Vol. 42, №10. – P. 1587-1593.
218. High-performance, low Pt content catalysts for the electroreduction of oxygen in polymer-electrolyte fuel cells / J. Fournier [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144, №1. – P. 145-154.
219. Markovic N. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts / N. Markovic, H. Gasteiger, Ph.N. Ross // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144, №5. – P. 1591-1597.

220. Application of a platinum dual-disk microelectrode to measurement of the electron transfer number of dioxygen reduction / H. Junhua [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 1997. – Vol. 433, №1-2. – P. 33-39.
221. Kinetics of O<sub>2</sub> reduction on a Pt electrode covered with a thin film of solid polymer electrolyte / S.K. Zecevic [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144, №9. – P. 2973-2982.
222. Bultel Y. Modified thin film and agglomerate models for active layers of P. E. fuel cells / Y. Bultel, P. Ozil, R. Durand // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43, №9. – P. 1077-1087.
223. D'Souza F. Four-electron electrocatalytic reduction of dioxygen to water by an ion-pair cobalt porphyrin dimer adsorbed on a glassy carbon electrode / F. D'Souza, Y.Y. Hsieh, G.R. Deviprasad // Chem. Comm. - Chem. Soc. – 1998. – №9. – P. 1027-1028.
224. Genies L. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media / L. Genies, R. Faure, R. Durand // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 44, №8-9. – P. 1317-1327.
225. Qi Zh. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers / Zh. Qi, M.C. Lefebvre, P.G. Pickup // J. Electroanal. Chem. – 1998. – Vol. 459, №1. – P. 9-14.
226. Unprecedented effect of impurity cations on the oxygen reduction kinetics at platinum electrodes covered with perfluorinated ionomer / T. Okada [et al.] // Langmuir. – 1999. – Vol. 15, №24. – P. 8490-8496.
227. Oxygen reduction on supported platinum/polythiophene electrocatalysts / M.T. Giacomini [et al.] // Electrochem. Soc. – 2001. – Vol. 148, №4. – P. A323-A329.
228. Antoine O. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion / O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 499, №1. – P. 85-94.
229. Тарасевич М.Р. Электрохимическое восстановление кислорода на сульфидных медьсодержащих минералах // М.Р. Тарасевич, Г.А.

- Кудайкулова, К.А. Радюшкина // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, №1. – С. 56-61.
230. Hu Sh. Electrocatalytic reduction of molecular oxygen on a sodium montmorillonite-methyl viologen carbon paste chemically modified electrode / Sh. Hu // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 463, №2. – P. 253-257.
231. Gojkovic S.Lj. Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction. Part III. Detection on hydrogen-peroxide during oxygen reduction / S.Lj. Gojkovic, S. Gupta, R.F. Savinell // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 45, №6. – P. 889-897.
232. Perez J. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes / J. Perez, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 44, № 8-9. – P. 1329-1339.
233. Jiang J. Oxygen reduction studies of templated mesoporous platinum catalysts / J. Jiang, A. Kucernak // *Electrochem. and Solid-State Lett.* – 2000. – Vol. 3, №12. – P. 559-562.
234. Тарасевич М.Н. Обобщенное кинетическое уравнение электровосстановления молекулярного кислорода / М.Н.Тарасевич // *Электрохимия*. – 1981. – Т. 17, №8. – С. 1208-1212.
235. Папроцкий С.А. Закономерности восстановления дикислорода и коррозия железа с кислородной деполяризацией в кислых сульфатных растворах / С.А. Папроцкий, Г.Н. Маркосян, А.И. Молодов // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27, №11. – С. 1413-1417.
236. Krznaric D. Voltamperometric investigation of copper processes in the presence of oxygen / D. Krznaric, M. Piavsic, B. Cosovic // *Electroanalysis*. – 1982. – Vol. 4, №2. – P. 143-150.
237. Costa G. Electrochemical investigation of transport and activation of molecular oxygen / G. Costa, C. Tavagnacco // *Gazz. chim. ital.* – 1995. – Vol. 125, №6. – P. 243-261.

238. Сопоставление скорости адсорбции и катодного восстановления молекулярного кислорода на платиновом электроде в щелочном растворе / В.С. Багоцкий [и др.] // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, №10. – С. 1597-1600.
239. Электрохимический синтез наночастиц железа и платины в деионизованной воде / В.Э. Касаткин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 618-624.
240. Кинетика абсорбции кислорода водными растворами электролитов в присутствии микрокапсулированных частиц кварца, активирующих массоотдачу в жидкой фазе / Д.А. Казаков [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, № 1. – С. 93-99.
241. Дамьянович А. Механизм и кинетика реакции кислородного электрода / А. Дамьянович // Современные проблемы электрохимии. – М.: Мир, 1971. – С.345-441.
242. Трунов А.М. Влияние состояния поверхности электрода на процесс электровосстановления кислорода / А.М. Трунов // Укр. хим. журн. – 1988. – Т. 54, № 5. – С. 492-497.
243. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on carbon-supported metal-polythiophene composites / S.J. Han Hyun, [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2011. – Vol. 655, № 1. – P. 39-44.
244. Polypyrrole nanotube-supported gold nanoparticles: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and catalytic reduction of 4-nitrophenol / L. Qui [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 413-414. – P. 230-237.
245. Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of a polypyrrole-composited Pd/C catalyst / M.H. Seo [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36, № 18. – P. 11545-11553.
246. Carbonized polyaniline nanotubes/nanosheets-supported Pt nanoparticles: Synthesis, characterization and electrocatalysis / N. Gavrilov [et al.] // Materials Letters. – 2011. – Vol. 65, № 6. – P. 962-965.

247. Tunable activity in electrochemical reduction of oxygen by gold–polyaniline porous nanocomposites / J. Song [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14, № 10. – P. 1915-1922.
248. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Nafion-coated bulk Pt and Pt/carbon black catalysts / H. Yano, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, № 33. – P. 16544-16549.
249. Munakata H. Electrophoretic deposition for nanostructural design of catalyst layers on Nafion membrane / H. Munakata, T. Ishida, K. Kanamura // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, № 12. – P. B1368-B1372.
250. Мембраны и нанотехнологии / В.В. Волков [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – Т. 3, № 11-12. – С. 67-99.
251. Selvaraju T. Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction / T. Selvaraju, R. Ramaraj // *Pramana–Journal of Physics.* – 2005. – Vol. 65, № 4. – P. 713-722.
252. Hyman M.P. A theoretical study of the electrocatalytic oxygen reduction reaction and related reactions on platinum group metals / M.P. Hyman. – Ann Arbor: ProQuest, 2007. – 204 p.
253. Ziegelbauer J.M. Fundamental Aspects of Oxygen Reduction Reaction on Non-platinum Electrocatalysts: An Electrochemical and in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study / J.M. Ziegelbauer. – Ann Arbor: ProQuest, 2007. – 300 p.
254. Damjanovic A. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes / A. Damjanovic, V. Brusic // *Electrochim. Acta.* – 1967. – Vol. 12. – P. 615-628.
255. Adzic R.R. Configuration and site of O<sub>2</sub> adsorption on the Pt(111) electrode surface / R.R. Adzic, J.X. Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 8988-8993.
256. Shukla A.K. Methanol-resistant oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells / A.K. Shukla, R.K. Raman // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – Vol. 33. – P. 155-168.

257. Электродокаталитические свойства наноконпозитов на основе электропроводящих полимеров и диоксида титана в процессе восстановления кислорода / Я.И. Курьсь [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 11. – С. 1161-1168.
258. Antoine O. RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production in PEMFC cathode conditions / O. Antoine, R. Durand // J. Appl. Electrochem. – 2000. – Vol. 30. – P. 839-844.
259. Каталитическая активность металлополимерных наноконпозитов палладия в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода / Н.А. Яштулов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 3. – С. 336-339.
260. Nanoparticles of palladium, platinum and silver: Incorporation into perfluoro-sulfonated membrane MF-4SK and ionic Nafion / A. Revina, [et al.] // Adv. Nanopart. – 2013. – Vol. 2. – P. 280-286.
261. Wain A.J. Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy / A.J. Wain // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 92. – P. 383-391.
262. Yang Y. Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution / Y. Yang, Y. Zhou // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol. 397. – P. 271-278.
263. Lu Y. Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction / Y. Lu, W. Chen // J. Power Sources. – 2012. – Vol. 197, № 1. – P. 107-110.
264. Demarconnay L. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts – effect of the presence of methanol / L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.-M. Leger // Electrochim. Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 4513-4521.
265. А.с. 552303 СССР, МПК С 02В 1/40, В 01J 1/04, С 02В 1/76, В 01J 1/09. Способ обескислороживания воды / Николаев Н.И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 20033707/26; заявл. 13.06.74; опубл. 30.03.77, Бюл. № 12. – 2 с.

266. А.с. 836224 СССР, МПК С 25В 9/00, С 02F 1/42. Устройство для обескислороживания воды / Кравченко Т.А., Кузнецова Н.В., Шаталов А.Я.; заявители и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2703406/23-26; заявл. 26.12.78; опубл. 17.06.81, Бюл. № 21. – 3 с.
267. А.с. 1030318 СССР, МПК С 02F 1/28. Способ обескислороживания воды / Чимитова Ц.Б., Вревский Б.М.; заявитель и патентообладатель Восточно-Сибирский технологический институт. – № 3399977/23-36; заявл. 25.02.82; опубл. 23.07.83, Бюл. № 27. – 3 с.
268. Кравченко Т.А. Обескислороживание водных растворов катодно поляризуемыми медьсодержащими редокситами / Т.А. Кравченко, Н.В. Соцкая, О.В. Слепцова // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, №1. – С. 32-36.
269. Динамика восстановления кислорода редокситами в электрическом поле. I. Стационарный процесс при внешнедиффузионной кинетике / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физич. химии. – 1984. – Т.58, №11. – С. 2829-2832.
270. Слепцова О.В. Кинетика электросорбции кислорода из растворов медьсодержащим редокситом / О.В. Слепцова, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 1996. – Т. 70. №9. – С. 1657-1660.
271. Кравченко Т.А. Кинетика электросорбции кислорода медьсодержащими редокситами с химической и электрохимической регенерацией редокс-центров / Т.А. Кравченко, Н.В. Соцкая, О.В. Слепцова // Журн. физич. химии. – 2000. – Т. 74, №6. – С. 1111-1114.
272. Электровосстановление кислорода на саже с адсорбированной пероксидазой или композитом пероксидаза-нафион / В.А. Богдановская [и др.] // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 991-995.
273. Kauranen P.S. Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst / P.S. Kauranen, E. Skou // J. Electroanal. Chem. – 1996. – Vol. 408. – P. 189-198.
274. Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen / Y. Takasu, [et al.] // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41, № 16. – P. 2595-2600.

275. Gojkovic S.Lj. O<sub>2</sub> reduction on an ink-type rotating disk electrode using Pt supported on high-area carbons / S.Lj. Gojkovic, S.K. Zecevic, R.F. Savinell // J. Electrochem. Soc. – 1998. – Vol. 145, № 11. – P. 3713-3720.
276. Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition / F. Maillard [et al.] // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 47. – P. 3431-3440.
277. Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon / L. Tammeveski [et al.] // Electrochem. Comm. – 2012. – Vol. 20. – P. 15-18.
278. Modified multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle composite catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline solution / Y. Cheng [et al.] // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 111. – P. 635-641.
279. Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction / X.-Y. Yan [et al.] // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 1892–1894.
280. Highly active electrocatalysts for oxygen reduction from carbon-supported copper-phthalocyanine synthesized by high temperature treatment / L. Ding, [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 14103-14113.
281. Обескислороживание воды с одновременным катодным восстановлением редоксита / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53, № 2. – С. 334-338.
282. Enhanced hydrogen/oxygen evolution and stability of nanocrystalline (4–6 nm) copper particles / B. Kumar, [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2013. – № 1. – P. 4728-4735.
283. New copper/GO based material as an efficient oxygen reduction catalyst in an alkaline medium: The role of unique Cu/rGO architecture / C.O. Ania [et al.] // Appl. Cat. B: Environmental. – 2015. – № 163 – P. 424-435.
284. Окислительно-восстановительные процессы в реакторе с редокситом в электрическом поле / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53, № 3. – С. 681-684.



285. Обескислороживание воды в электроредокситных аппаратах с различными токоподводами / И.Н. Таварткиладзе [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 2. – С. 421-424.
286. Слепцова О.В. Электросорбция кислорода медьсодержащим редокситом в динамических условиях / О.В. Слепцова, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 1997. – Т. 71. №10. – С. 1899-1901.
287. А.с. 1270119 СССР, МПК С 02F 1/46. Способ обескислороживания воды Кравченко Т.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 3829480/31-26; заявл. 28.11.84; опубл. 15.11.86, Бюл. № 42. – 3 с.
288. А.с. 834173 СССР, МПК С 22В 15/12. Способ осаждения меди / Скопенко В.В., Кокозей В.Н., Невесенко Н.Д.; заявитель и патентообладатель Киевский государственный университет. – № 2767364/22-02; заявл. 15.05.79; опубл. 30.05.81, Бюл. № 20. – 2 с.
289. А.с. 455156 СССР, МПК С 22В 15/10, С 22В 47/00. Способ разделения меди и марганца из смешанных сульфатных растворов / Гаприндашвили В.Н., Дудучава Р.М., Пуларияни Ю.И.; заявитель и патентообладатель Институт неорганической химии и электрохимии АН Грузинской ССР. – №1900102/22-1; заявл. 26.03.73; опубл. 30.12.74, Бюл. № 48. – 1 с.
290. А.с. 1712433 СССР, МПК С 22В 3/44, С 22В 15:00, 19:00. Способ выделения меди и цинка из водно-аммиачных растворов / Перетрутов А.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Нижегородский политехнический институт. – № 4783719/02; заявл. 18.01.90; опубл. 15.02.92, Бюл. № 6. – 3 с.
291. А.с. 1692947 СССР, МПК С 02F 1/42, 1/28; С 01С 3/00; В 01J 20/26. Способ извлечения меди из раствора / Лобачева Г.К. [и др.]; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт. – № 4750677/26; заявл. 20.10.89; опубл. 23.11.91, Бюл. № 43. – 3 с.
292. А.с. 789404 СССР, МПК С 02F 1/42, В 01D 15/04. Способ извлечения солей меди и кислот из слабоконцентрированных сточных вод / Лукьянова

- Н.Л. [и др.]; заявитель и патентообладатель Предприятие П/Я М-5885. – № 2672123/29-26; заявл. 9.10.78; опубл. 23.12.80, Бюл. № 47. – 2 с.
293. Kiefer R. Sorption of Heavy Metals onto Selective Ion-Exchange Resins with Aminophosphonate Functional Groups / R. Kiefer, W.H. Höll // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – Vol. 40, № 21. – P. 4570-4576.
294. А.с. 392133 СССР, МПК С 22В 15/12, В 01D 11/04. Способ извлечения меди из кислых растворов экстракцией / Зегер И.И. [и др.]; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов. – № 1407265/22-1; заявл. 18.11.70; опубл. 27.07.73, Бюл. № 32. – 2 с.
295. А.с. 423869 СССР, МПК С 22В 15/12, В01D 11/04. Способ извлечения меди из растворов экстракцией / Иванов И.М. [и др.]; заявитель и пратентообладатель Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР, Институт органической химии Сибирского отделения АН СССР и Специальное конструкторско-технологическое бюро «Экстракция». – № 1654944/22-1; заявл. 10.05.71; опубл. 15.04.74, Бюл. № 14. – 2 с.
296. А.с 1159895 СССР, МПК С 02F 1/42. Способ очистки растворов от ионов трехвалентного железа / Ковалева М.П. [и др.]; опубл. 85.
297. А.с. 1643466 СССР, МПК С 02F 1/42. Способ извлечения никеля из промывных вод гальванических производств / Мейчик Н.Р. [и др.]; заявитель и патентообладатель Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева. – № 4610481/26; заявл. 30.11.88; опубл. 23.04.91, Бюл. № 15. – 3 с.
298. А.с. 1738756 СССР, МПК С 02F 1/42. Способ сорбционного извлечения цветных металлов из солевых растворов / Серова И.Б., Вульфсон Е.К., Вакуленко В.А.; заявитель и патентообладатель Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. – № 4874532/26; заявл. 31.08.90; опубл. 7.06.92, Бюл. № 21. – 5 с.
299. Самуэльсон О. Ионобменные разделения в аналитической химии / О. Самуэльсон // М.-Л.: Химия. – 1966. – 416 с.

300. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова // М.: Химия. – 1980. – 336 с.
301. Warshawsky A. The search for nickel-selective polymers - a review / A. Warshawsky // Hydrometallurgy. – 1977. – Vol. 2, № 3. – P. 197-209.
302. Копылова В.Д. [и др.] // Журн. физ. химии. – 1966. – Т. 70, № 2. – С. 302.
303. Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature / R. Biesuz [et al.] // Talanta. – 1998. – Vol. 47, № 1. – P. 127-136.
304. Abou-Mesalam M.M. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger / M.M. Abou-Mesalam // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 225, №1–3. – P. 85-94.
305. Mendes F.D. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins / F.D. Mendes, A.H. Martins // Intern. J. Mineral Processing. – 2004. – Vol. 74, № 1–4. – P. 359-371.
306. Khamizov R.Kh. Dual-temperature ion exchange: A review / R.Kh. Khamizov, V.A. Ivanov, A.A. Madani // Reactive & Functional Polymers. – 2010 – № 70. – P. 521–530
307. Хамизов Р.Х. Методы математического моделирования процессов сорбционного концентрирования и разделения и возможности их использования в анализе растворов / Р.Х. Хамизов // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 5-22.
308. Иванов В.А. Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена / В.А. Иванов, Е.А. Карпюк // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 19-34.
309. Русова Н.В. Углеродные сорбенты как перспективные материалы для удаления тяжелых металлов из водных сред / Н.В. Русова, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко // Вестник СПГУТД. Серия 1: Ест. и техн. науки. – 2013. – №4. – С. 7-11.

310. Pat. 4320099 USA, Int. Cl. B01D 11/00; C01G 51/00; C22B 1/00. Process for nickel removal from concentrated aqueous cobaltous sulfate solutions / Babjak J.; assignee Inco Limited. – № 172,670; filed 28.07.80; pat. 16.03.82. – 5 p.
311. Пат. 2106310 Российская федерация, МПК C02F1/42, C02F1/62. Способ ионообменной очистки сточных вод от цветных металлов / Хазель М.Ю., Малкин В.П.; заявитель и патентообладатель Внедренческий научно-экспериментальный центр "Экотур". – № 94001964/25; заявл. 21.01.94; опубл. 10.03.98, Бюл. № 16. – 4 с.
312. Пат. 2125105 Российская Федерация, МПК C22B3/24, C22B23/00. Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств / Хазель М.Ю. Петер Л., Зародин Г.С; Внедренческий научно-экспериментальный центр "Экотур". – № 96123204/02; заявл. 06.12.96; опубл. 20.01.99, Бюл. № 5. – 4 с.
313. Sarkar S. Polymeric-Inorganic Hybrid Ion Exchangers Preparation, Characterization, and Enviromental Applications / S. Sarkar, P. Prakash, A.K. SenGupta // Ion Exchange and Solvent Extraction. V. 20 / Ed. A.K.SenGupta. - CRC Press: Boca Raton, FL. – 2011. – P. 293-342.
314. Нанодисперсные катализаторы  $Au/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  для низкотемпературного окисления монооксида углерода / М.К. Батракова [и др.] // Успехи в химии и хим. технологии. – 2014. – Т. XXVIII, № 6. – С. 13-15.
315. Адсорбция и окисление CO на наночастицах Au и Ni, осажденных на  $Al_2O_3$  методом лазерного электродиспергирования / Т.Н. Ростовщикова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 4. – С. 812-818.
316. Synthesis and catalytic activity of metal nanoclusters inside functional resins: an endeavour lasting 15 years / B. Corain [et al.] // Phil. Trans. R. Soc. A. – 2010. – Vol. 368. – P. 1495–1507.

317. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications / S. Sarkar, [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – Vol. 14. – P. 715-738.
318. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications / S. Sarkar [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 166. – P. 923–931.
319. Sarkar S. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials / S. Sarkar, A.K. SenGupta, P. Prakash // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 44. – P. 1161–1166.
320. Incorporation of silver ions into ultrathin titanium phosphate films: In situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity / Q. Wang [et al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18, №7. – P. 1988-1994.
321. Пат. 2381182 Российская Федерация, МПК C02F1/50, C02F103/04. Способ обеззараживания питьевой воды / Золотухина Е.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2008115682/15; заявл. 21.04.08; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4. – 6 с.
322. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production / E.Yu Mironova [et al.] // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol. 40, № 8. – P. 3557–3565
323. Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion exchange materials / *Ion Exchange Technologies* / B. Domènech [et al.] – Edit. A. Kilislioglu. – Rijeka: InTech, 2012. – P. 35-72.
324. Kralik M. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers / M. Kralik, A. Biffis // *J. Mol. Catal. A.* – 2001. – Vol. 177. – P. 113-138.
325. Chemoselective and re-usable heterogeneous catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide in the liquid phase under non-explosive conditions and in the absence of chemoselectivity enhancers / C. Burato [et al.] // *Appl. Cat. A.* – 2009. – Vol. 358. – P. 224–231.

326. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation / E.A. Sakardina [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 179. – P. 364-371.
327. Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins / T. Ishida [et al.] // *Appl. Catal. A*. – 2009. – Vol. 353. – P. 243–248.
328. Palladium supported on an acidic resin: A unique bifunctional catalyst for the continuous catalytic hydrogenation of organic compounds in supercritical carbon dioxide / Ts. Seki [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* – 2008. – Vol. 350. – P. 691–705.
329. Immobilization and recovery of Au nanoparticles from anion exchange resin: Resin-bound nanoparticle matrix as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol / S. Praharai [et al.] // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20. – P. 9889-9892.
330. Warshawsky A. Zero-valent metal polymer composites. I. Metallized Beads / A. Warshawsky, D.A. Upson // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1989. – Vol. 27. – P. 2963-2994.
331. 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.
332. Zabolotskii V. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electro dialysis / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Desalination*. – 2014. – Vol. 342. – P. 183–203.
333. Electrochemical and in situ spectroelectrochemical studies of gold nanoparticles immobilized Nafion matrix modified electrode / T. Selvaraju, [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 31, №. 3. – P. 487–494.
334. New bifunctional catalyst based on Pt containing layered silicate Na-illerite / A. Kuhlmann [et al.] // *Catal. Today*. – 2004. – Vol. 97. – P. 303–306.
335. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on SO<sub>3</sub>H-functionalized MCF silica: Effect of calcination temperature of mesostructured cellular foam silica / S. Park [et al.] // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 28, № 6. – P. 1359-1363.

336. Михельсон К.Н. Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы / К.Н. Михельсон, М.А. Пешкова // Успехи химии. – 2015. – 84 (6). – С. 555-578.
337. Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(VI) detection / S. Xing [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2011. – V. 652. – P. 60–65.
338. Surface-modified Nafion membrane by trioctylphosphine-stabilized palladium nanoparticles for DMFC applications / A.H. Tian [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 1207–1212.
339. Ярославцев А.Б. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов / А.Б. Ярославцев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // Успехи химии. – 2015. – 84 (8). – С. 826-852.
340. Иванчѐв С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчѐв, С.В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – 79 (2). – С. 117-134.
341. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.
342. СП 124.13330.2012. Тепловые сети. Свод правил – М., 2012. – 74 с.
343. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справочник / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1988. 360 с.
344. Ultraclean Technology Handbook: Volume 1: Ultra-Pure Water / Ed. By T. Ohmi. – CRC Press, 1993. – 944 p.
345. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский [и др.] – Киев: Наук. Думка, 1980. – 1206 с.
346. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor / W. Shi [et al.] // Front. Chem. Eng. China. – 2009. – Vol. 3, №1. – P. 107-111.
347. Sihna V. Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: a comparative study / V. Sinha, K. Li // Desalination. – 2000. – Vol. 127, № 2. – P. 155-164.

348. Atkinson C. The performance of palladium doped resin for stator water oxygen control during trials conducted by EDF Energy PLC. / C. Atkinson // Proceedings of the International Conference on Ion Exchange (IEX 2012), Cambridge, 19-21 September 2012. – Edit. M. Cox. – UK: Society of Chemical Industry – 2012. – P. 51-52.
349. Catalytic nanoclusters of palladium on the surface of polypropylene hollow fiber membranes: Removal of dissolved oxygen from water / V.V. Volkov [et al.] – Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects. Edit. V.M Starov. – Taylor & Francis Group, 2010. – P. 1173-1188.
350. Одноволоконный каталитический мембранный контактор/реактор для удаления растворенного кислорода из воды / И.А. Романова [и др.] // Мембраны. – 2007. – № 3 (35). – С. 3–10.
351. Исследование полволоконных полипропиленовых Pd-содержащих мембран методом динамической десорбционной порометрии / Д.Е. Виткина [и др.] // Труды МФТИ. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 30-35.
352. Int. Pat. WO 00/64816, Int. Cl. C02F 1/20. Apparatus and process for deoxygenation of water / Vuorilehto K.; assignee Fortum Power And Heat Oy. - № PCT/FI2000/000365; filed 27.04.00; pat. 2.11.00. – 20 p.
353. Gurskiy V. Study of water deoxygenation process on the surface of membrane-electrode modules / V. Gurskiy, E. Kharitonova // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 7-12 June 2010, Krasnodar: conference proceedings. – Krasnodar, 2010. – P. 62.
354. Вольф И.В. Развитие и новое применение теории и практики создания электроноинообменников / И.В. Вольф, М.А. Синякова // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2005. – Т. 5, Вып. 1. – С. 415-421.
355. Вольф И.В. Глубокое обессоливание и обескислороживание воды с помощью ионитов и железогидрозакисного электроноинообменника / И.В. Вольф, А.В. Романов // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2006 – Т. 6, Вып. 6. Ч. 4. – С. 1318-1326.



356. Вольф И.В. Подготовка воды для парогенераторов с помощью ионообменников / И.В. Вольф, А.В. Романов, М.А. Синякова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 5. – С. 858-860.
357. Буринский С.В. Научные основы технологии окислительно-восстановительных и ионообменных волокон, материалов на их основе: Дисс. ... докт. техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 2006. – 469 с.
358. Investigation of the mass transfer process in metal – ion exchanger nanocomposites / Т.А. Kravchenko, L.N. Polyanskiy [et al.] // In book “Nanocomposites: Syntesis, Characterization and Application. Ed. Xiaoying Wang, New York. Nova Science Publishers, 2013. – 422 p. (P. 329-348).
359. Модифицирование медью углеродных сорбентов для восстановительной сорбции кислорода / Н.С. Булгакова, Л.Н. Полянский [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2008. – Т. 8, Вып. 1. – С. 153-161.
360. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанодисперсными металлами в ионообменной матрице / Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. 2012. – Т. 86, № 4. – С. 728-735.
361. Глубокое обескислороживание воды нанокompозитом металл-ионообменник в замкнутой системе / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т.87, Вып. 11. – С. 1588-1593.
362. Иониты: Каталог. 2-е изд., перераб. и доп. / Отд-ние НИИЭТ хим. – Черкассы, 1980. – 32 с.
363. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов / П.Е. Тулупов. – М.: Химия, 1984. – 232 с.
364. Электроосаждение меди в ионообменник / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 725-733.
365. The influence of the ion-exchange groups nature and the degree of chemical activation by silver on the process of copper electrodeposition into the ion exchanger / Т.А. Kravchenko, L.N. Polyansky [et al.] // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P.330-336.

366. Влияние ионообменного носителя на электрохимическое поведение ультрадисперсной меди / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2006. – Т. 6, № 1. – С. 139-148.
367. Устойчивость ультрадисперсной меди в сульфокатионообменной матрице / Е.В. Золотухина, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82, № 3. – С. 525-530.
368. Пат. 2355471 Российская Федерация, МПК В01J39/08, В82В3/00. Способ получения нанокompозита / Кравченко Т.А., Полянский Л.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2008110611/15; заявл. 19.03.08; опубл. 20.05.09, Бюл. № 14. – 6 с.
369. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 7 с.
370. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев [и др.] – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. – 160 с.
371. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
372. Исследование методом ЭПР кинетики ионного обмена и окислительно-восстановительных процессов с участием иона меди на катионите КУ-1 / Н.И. Николаев [и др.] // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9, Вып. 5. – С. 1120-1125.
373. Третьяк А.М. Лабораторные исследования антикоррозионной эффективности аммонийных форм железогидрозакисных электроноино-обменников / А.М. Третьяк, Г.И. Малявина // Л.: Изд-во литературы по строительству. Труды ВНИИГС. – 1967. – Вып. 25. – С. 57-75.
374. Технические условия 113-12-128-83. Электроноинообменник ЭИ-21.
375. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вашкялис. – Л.: Химия, 1985. – 143 с.
376. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан М.: Наука. – 1975. – 264 с.

377. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под общ. ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
378. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина – М.: Наука, 1966. – 203 с.
379. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство: Получение и измерение рентгенограмм. / А.И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 326 с.
380. Миркин А.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / А.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 864 с.
381. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. / Я.С. Уманский [и др.]. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
382. Кольнер В.Д. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. / В.Д. Кольнер, А.Г. Зильберман. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
383. Вольф И.В. Исследование процессов очистки производственных и сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с помощью ионитов и редокситов. Дисс. ... д.т.н. / И.В. Вольф. – Ленинград, 1973. – 283 с.
384. Штерн О.М. Колориметрическое определение кислорода, растворенного в воде / О.М. Штерн // Энергетик. – 1964. – № 12. – С. 18-21.
385. Полипанов И.С. Степень обескислороживания воды в электроноино-обменных фильтрах / И.С. Полипанов, А.М. Сазонов // Журн. прикл. химии. – 1979. – Т. 52, № 2. – С. 335-338.
386. Знаменский Ю.П. Методика исследования кинетических свойств ионообменных материалов / Ю.П. Знаменский, Г.Н. Давыдова // Журн. физич. химии. – 1969. – Т.43. №5. – С. 1353-1354.
387. Попков Ю.М. Исследование кинетики поглощения растворенного в воде кислорода редокс-анионитом / Ю.М. Попков, Н.И. Николаев. – М., 1969. – 22 с. – Деп. в ВИНТИ 13.01.69, № 5651.

388. Кинетика восстановления кислорода нанокomпозитом серебро-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1302-1307.
389. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. Химии. – 2014. – Т.88, № 6. – С. 1002-1009.
390. Эффект перколяции в динамике редокс-сорбции кислорода металл-ионообменными нанокomпозитами / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 9-10. – С. 69-73.
391. Пространственная локализация электродной реакции в нанокomпозитах медь-ионообменник / М.Ю. Чайка, [и др.] // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1166-1172.
392. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. / К. Хауффе. – М.: Изд-во ин. лит., 1963. – 415 с.
393. Григорьев Е.И. ГПП синтез поли-п-ксилилен - металл (полупроводник) нанокomпозиционных материалов для химических сенсоров / Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т.1, № 1-2. – С. 58-70.
394. Кинетика сорбции с необратимой последовательной химической реакцией / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2001. – Т. 1, № 4. – С. 622-637.
395. Кинетика редокс-сорбции в мембранах с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2002. – Т. 76, № 12. – С. 2240-2246.
396. Кинетика редокс-сорбции на волокнах и зернах / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 77, № 1. – С. 87-91.
397. Полянский Л.Н. Кинетика и динамика восстановительной сорбции кислорода из воды медьсодержащим электроноионообменником ЭИ-21. Дисс. ... к.х.н. / Л.Н. Полянский. – Воронеж, 2004. – с.157.

398. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
399. Егерев В.К. Диффузионная кинетика в неподвижных средах / В.К. Егерев. – М.: Наука, 1970. – 227 с.
400. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
401. Фиакко А. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации // А. Фиакко, Г. Мак-Кормик. – М.: Мир, 1972. – 240 с.
402. Калиткин Н.Н. Численные методы / Н.Н. Калиткин. – М.: Наука, 1978. – 512 с.
403. Александрова З.Ф. Электрохимия окислительно-восстановительных превращений редокситов: Дис. ... канд. хим. наук. / З.Ф. Александрова. – Воронеж, 1973. – 24 с.
404. Шинкевич Л.А. Кинетическая модель окисления металлсодержащих редокситов молекулярным окислителем в растворах: Дис. ... канд. хим. наук / Л. А. Шинкевич. – Воронеж, 1987. – 24 с.
405. Стриха В.И. Теоретические основы работы контакта металл-полупроводник / В.И. Стриха. – Киев: Наукова думка, 1974. – 263 с.
406. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.
407. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице / Д.В. Конев, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2006. – Т.80, №8. – С.1486-1492.
408. Динамика редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его превращения на двух подвижных границах / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2005. – Т. 79, № 8. – С. 1486-1493.
409. Аэров М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Годес, Н.А. Наринский. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.

410. Внешнедиффузионное торможение восстановительной сорбции окислителей медьсодержащими редокситами / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физич. химии. – 1997. – Т.71, №8. – С. 1483-1487.
411. Oxygen electroreduction by metal - ion exchanger nanocomposites / Т.А. Kravchenko, L.N. Polyanskii [et al.] // Abstracts of 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. – Moscow 21-23 October 2015. – P .213.
412. Макрокинетическая модель редокс-сорбции на металл-ионообменных нанокompозитах при электрохимической поляризации / Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 90, №8. – С. 1267-1273.
413. A novel membrane transport model for polymer electrolyte fuel cell simulations / L. Karpenko-Jereb [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – P. 7077-7088.
414. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Э. Камке. – М.: Наука, 1971. – 576 с.
415. Феттер К. Электрохимическая кинетика / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
416. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский [и др.] // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 601-613.
417. Горшков В.С. Электровосстановление кислорода на нанокompозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2014. – Т. 88, № 1. – С. 95-103.
418. Полянский Л.Н. Предельный ток восстановления кислорода нанокompозитом медь-ионообменник / Л.Н. Полянский, В.С. Горшков, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, № 1. – С.121-126.
419. Norit DLC Supra 30 datasheet. Document № DLCA3. Version 13 July 2007. Norit Digital Library.

420. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials / M.J. Bleda-Martinez [et al.] // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 2677-2684.
421. Электропроводный технический углерод УМ-76. ТУ 38 10002-02 с изм. № 1, 2.
422. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О.А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557-575.
423. Vasilic R. Open circuit stability of underpotentially deposited Pb monolayer on Cu(111) / R. Vasilic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 580. – P. 203-212.
424. Shiegenthaler H. Voltammetric investigation of lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates / H. Shiegenthaler, K. Juttner // J. Electroanal. Chem. – 1984. – Vol. 163. – P. 327-343.
425. Вашкялис А. Определение величины поверхности серебра путем электрохимического осаждения монослоя свинца / А. Вашкялис, О. Демонтайте // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 10. – С. 1213-1215.
426. Новикова В.В. Электрохимическое восстановление кислорода на нанокompозите серебро/ионообменная мембрана МФ-4СК/углерод: Дис. ... канд. хим. наук. / В.В. Новикова. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т. 2013. – 156 с.
427. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. – М.: Наука. 1984. – 253 с.
428. Электровосстановление кислорода на нанокompозитах металл-ионообменник / М.Ю. Чайка, Л.Н. Полянский [и др.] // Мембр. и мембр. технологии. – 2011. – Т. 1, № 1. – С. 52-59.
429. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film / C. Coutanceau [et al.] // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 579-588.

430. Электровосстановление кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице / М.Ю. Чайка, Л.Н. Полянский [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1337-1344.
431. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. Ковальчука М.В., Тодуа П.А. – М.: Техносфера, 2009. – 136 с.
432. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашов. – М.: АН СССР, 1959. – 592 с.
433. Плесков Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
434. Гуревич И.Г. Жидкостные пористые электроды / И.Г. Гуревич, Ю.М. Вольфович, С.В. Багоцкий. – Минск: Наука и техника, 1974. – 248 с.
435. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией / Н.Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР. 1947. – 258 с.
436. Мальцева Н.Н. Борогидрид натрия: свойства и применение / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. – М.: Наука, 1985. – 207 с.
437. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
438. O'Hayre R. The triple phase boundary. A mathematical model and experimental investigations for fuel cells / R. O'Hayre, D.M. Barnett, F.B. Prinz // J. Electrochem. Soc. 2005. – Vol. 152. – № 2. – P. A439-A444.
439. Graf Ch.P. Potentiometrical investigations of nanocrystalline copper / Ch.P. Graf, U. Heim, G. Schwitzgebel // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 131. – P. 165-174.
440. Diffusion-limited current density of oxygen reduction on copper / M.B. Vukmirovic, [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol. 150, №1. – P. 1310-1315.
441. Полянский Л.Н. Распределение тока в процессе электросорбции кислорода на зернистом слое медьсодержащего электроноинообменника /



- Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2004. – Т. 4, Вып. 1. – С. 29-43.
442. Электровосстановление кислорода на зернистом слое медьсодержащего электроноинообменника / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т.42, № 11. – С.1397-1403.
443. Л.Н. Полянский. Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, №. 5. – С.813-823.
444. Goldade V. Electric polarization of polymers in metal-dielectric-metal systems / V. Goldade, L. Pinchuk, Y. Voronezhstsev // 6-th Int. Symp. Electr. ISE6, Oxford, 1-3 Sept. 1988: Thes. – Oxford, 1988. – P. 419-423.
445. Шаповал Г.С. Проблемы электрохимической восстановительной деструкции полимеров. Электросинтез / Г.С. Шаповал. – М., 1990. – С. 151-184.
446. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами / О.С. Ксенжек [и др.]. – Киев: Вища школа, 1983. – 219 с.
447. Динамика редокс-сорбции кислорода металл (Ag, Cu) – ионообменными нанокompозитами при катодной поляризации / Д.Д. Вахнин, Л.Н. Полянский, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 6. – С. 825-833.
448. Туницкий Н.Н. Методы физико-химической кинетики / Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1972. – 198 с.
449. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. – М.: ГНТИ, 1962. – 856 с.
450. «Аномальное» растворение меди и серебра при катодной поляризации / И.К. Маршаков [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2005. – № 2. – С. 43-53.

451. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно поляризуемом нанокompозите металл–ионообменник / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.
452. Сорбционно-мембранная система для глубокого удаления растворенного в воде кислорода / Л.Н. Полянский [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10, №7-8. – С. 46-50.
453. Пат. 2259952 Российская Федерация, МПК C02F1/42, B01D15/04, C02F1/42, C02F101:20. Способ выделения ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  из технологических растворов / Кравченко Т.А., Полянский Л.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2004124338/15; заявл. 09.08.04; опубл. 10.09.05, Бюл. № 25. – 5 с.
454. Chemical precipitation of copper from copper-zinc solutions onto selective sorbents / T.A. Kravchenko, L.N. Polyanskii [et al.] // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 95, № 1-2. – P. 141-144.
455. Химическое осаждение никеля на ионообменниках и активных углях / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2010. – Т. 84, № 12. – С. 2377-2381.
456. Концентрирование никеля ионообменниками и активными углями / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский [и др.] // Мир гальваники. – 2011. – № 5(17). – С. 24-27.
457. Пат. на полезную модель 134527 Российская Федерация, МПК C02F9/04 (2006.01). Устройство для глубокого обескислороживания воды в замкнутой системе / Полянский Л.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2013121189/05; заявл. 07.05.13; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. – 7 с.
458. Применение модели динамики окислительно-восстановительных процессов на сорбентах к анализу процесса восстановления кислорода из воды / Л.А. Шинкевич, Л.Н. Полянский [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 1991. – Т.25. – С. 892-894.

459. Глубокое удаление молекулярного кислорода из воды с использованием нанокompозитов металл-ионообменник / Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский [и др.] // Вода: химия и экология. – 2009. – № 8. – С. 7-12.
460. Пат. на полезную модель 105284 Российская Федерация, МПК C02F 1/46 (2006.01). Устройство для глубокого обескислороживания воды Полянский Л.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет. – № 2010147351/05; заявл. 19.11.10; опубл. 10.06.11, Бюл. № 16. – 7 с.
461. Pat. 4830721 US, Int. Cl. C02F 1/46, C25B 15/08. Electrochemical deoxygenation process for corrosion control in deionized waters / Bianchi G., Faita G.; assignee S.E.R.E. – № 146,813; filed 22.01.88; pat. 16.05.89. – 8 p.
462. А.с. 966026 СССР, МПК C02F 1/46. Способ обескислороживания воды / Гайдадымов В.Б. [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт медико-биологических проблем, Институт электрохимии АН СССР. – № 2955562/23-26; заявл. 2.07.80; опубл. 15.10.82, Бюл. № 38. – 3 с.
463. Pat. 93/24412 WO, Int. Cl. C02F 1/20 (2006.01), C02F 1/461 (2006.01), C02F 1/467 (2006.01). Electrochemical process and apparatus for deoxygenation of water or aqueous solutions / Ylasaari S.T., Vuorilehto K., Forsen O.B.W.; assignee Ylasaari S.T., Vuorilehto K., Forsen O.B.W. – № PCT/FI1993/000229; filed 27.05.93; pat 9.12.93. – 19 p.
464. А.с. 814882 СССР, МПК C02F 1/46. Электрохимический способ обескислороживания воды / Ершов Ю.Г., Рудаков С.В.; заявитель и патентообладатель Ивановский энергетический институт. – № 2730302/23-26; заявл. 26.02.79; опубл. 23.03.81, Бюл. № 11. – 2 с.
465. Pat. 5007992 US, Int. Cl. C25B 1/02, H01L 21/22. Method and apparatus for removing oxygen from a semiconductor processing reactor / Weber D.K.; assignee Weber D.K. – № US 07/351,739; filed 15.05.89; pat. 16.04.91. – 6 p.
466. Pat. 5441610 US, Int. Cl. C25B 1/02, 9/00, 15/02. Oxygen supply and removal method and apparatus / Renlund G.M., Syammach M.A., Mackerell R.R.;

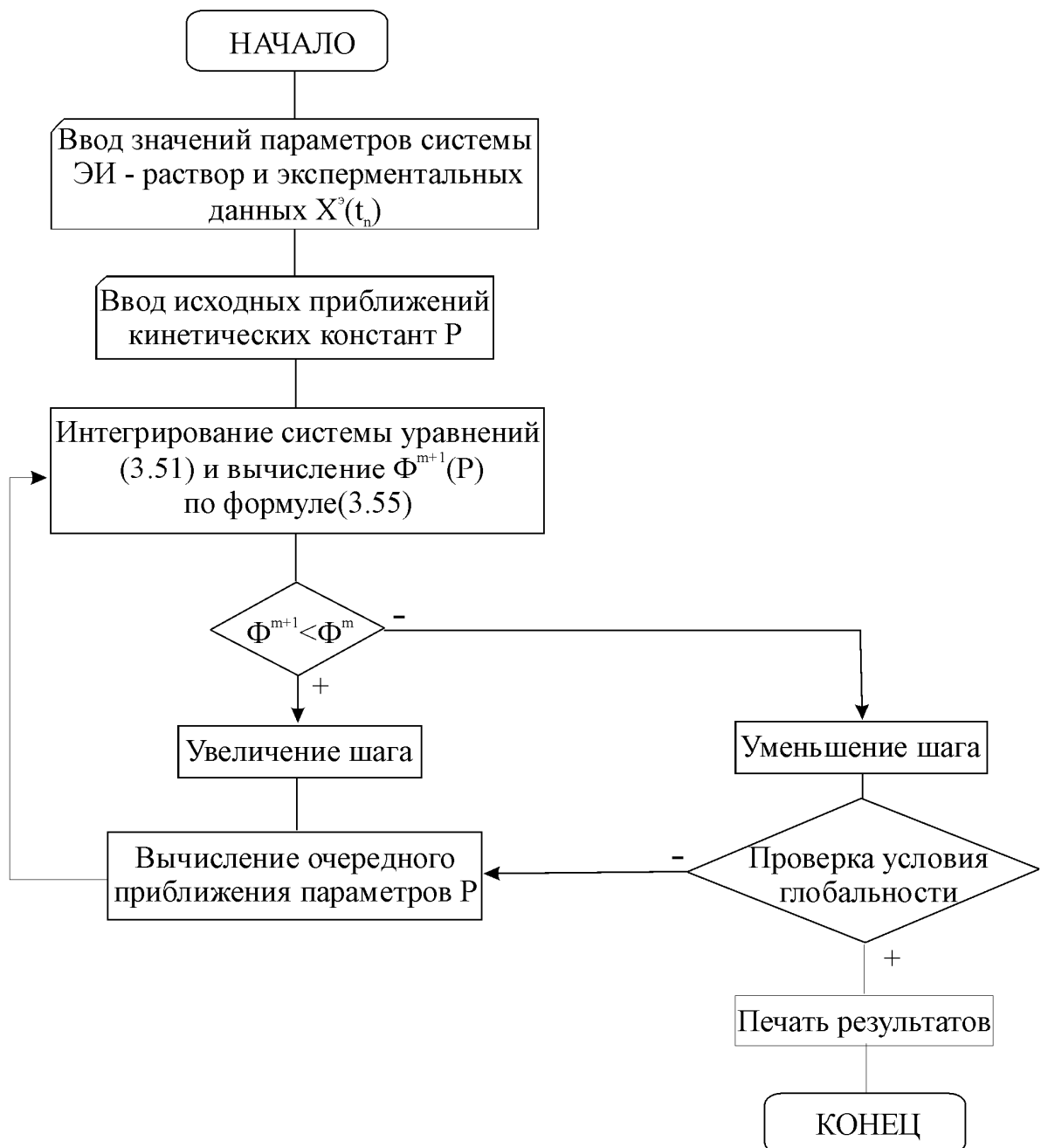
assignee Renlund G.M., Syammach M.A., Mackerell R.R. – № US 08/226,769; filed 12.04.94; pat. 15.08.95. – 14 p.

467. Пат. 2494974 Российская Федерация, МПК C02F 1/46 (2006.01), C02F 1/20 (2006.01). Устройство для электрохимической деоксигенации высокочистой воды / Кирпиков Д.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова. – № 2012114642/05; заявл. 12.04.12; опубл. 10.10.13, Бюл. № 28. – 9 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

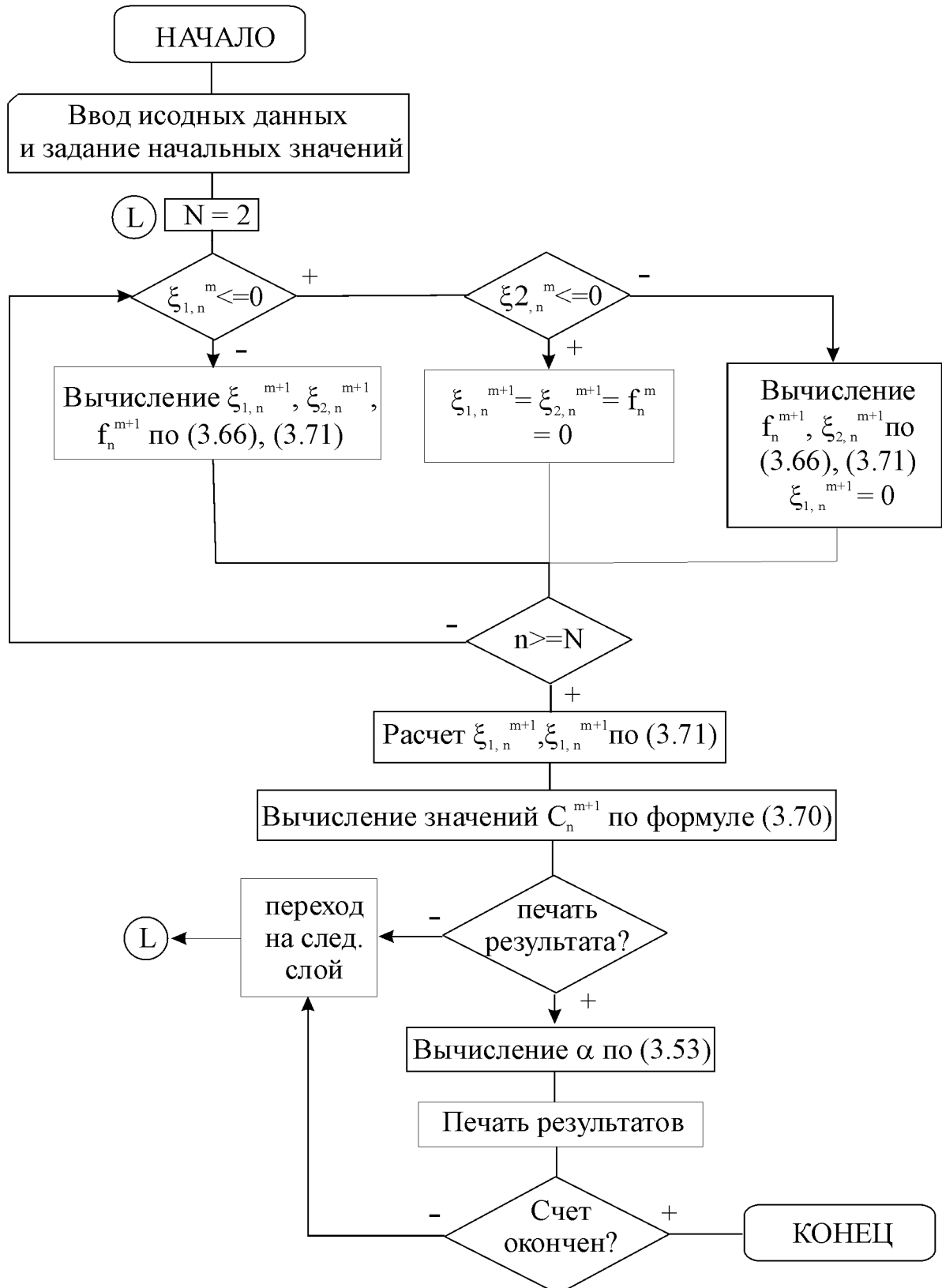
## Приложение 1

**Блок-схема программы поиска кинетических констант  
процесса восстановления кислорода с учетом внешней,  
внутренней диффузии и стадийного окисления ЭИ**



## Приложение 2

### Блок-схема программы расчета динамических характеристик процесса восстановления кислорода с учетом внешней, внутренней диффузии и стадийного окисления зернистого слоя ЭИ



## Приложение 3



### Общество с ограниченной ответственностью Торговый Дом «ПРОТЭК Металлоснабжение»

394026, г. Воронеж, ул. Электросигнальная 32, оф. 3 ИНН 3666075710 КПП 366201001  
р/с 40702810113390000398 в Центрально-Черноземном банке СБ РФ г. Воронеж  
к/с 30101810600000000681 БИК 042007681 тел. (473) 230-58-20, 233-04-82  
ОГРН 1033600025800, ОКПО 22793395



Генеральный директор  
Крыжановский М.С.  
«26» октября 2015 г.

#### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Экспертная комиссия в составе:

- *председателя* Крыжановского Максима Сергеевича – генерального директора ООО ТД «ПРОТЭК Металлоснабжение» и
- *членов* Веденеева Виктора Евгеньевича, главного специалиста, и Солоп Андрея Григорьевича, ведущего специалиста,

составила настоящий акт о том, что по результатам диссертационной работы Полянского Льва Николаевича «Физико-химическая эволюция наночастиц металла в ионообменной матрице в процессе редокс-сорбции кислорода», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, ООО ТД «ПРОТЭК Металлоснабжение» введен в эксплуатацию высокоэффективный обескислороживающий аппарат, состоящий из системы фильтров для очистки воды отопительной системы от растворенного молекулярного кислорода, а также от механических, органических и неорганических примесей.

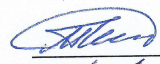

Устройство для глубокого обескислороживания воды в замкнутой системе защищено патентом на полезную модель № 134527 RU.

Эффект от внедрения выражается в повышении коррозионной стойкости металлических конструкций системы теплоснабжения за счет снижения концентрации растворенного в воде кислорода.

Оборудование внедрялось при выполнении инициативной научно-исследовательской работы по заказу группы компаний «ПРОТЭК».

Председатель комиссии

Члены комиссии

 Крыжановский М.С.  
 Веденеев В.Е.  
 Солоп А.Г.

«26» октября 2015 г.