

На правах рукописи



Полянский Лев Николаевич

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

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

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

Официальные оппоненты:

Волков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор,
ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)», лабора-
тория полимерных мембран, заведующий;

Гутерман Владимир Ефимович, доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», химический факультет,
кафедра электрохимии, профессор;

Добровольский Юрий Анатольевич, доктор химических наук, профессор,
ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН», лаборатория ионики
твёрдого тела, заведующий.

Ведущая организация:
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Защита состоится 27 октября 2016 года в 14⁰⁰ час. на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского го-
сударственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университет-
ская площадь, 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан 5 июля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

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. Калинин, 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 наноконструктов, 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 нанокomпозитных 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 нанокomпозитами.

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) нанокomпозитов 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 нанокomпозита R_0 и эффективной толщины реакционного слоя δ'_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 наноконпозитов 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 наноконпозитов. 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 наноконпозитов, 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 наноконпозиты металлов (Cu, Bi, Ni, Ag) в ионообменных матрицах (КУ-23, МФ-4СК и других). Рассмотрены тонкопленочные наноконпозитные системы, единичные зерна и зернистые слои наноконпозитов. 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 Symposia "Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century", Moscow, 2005, 2010, 2015.

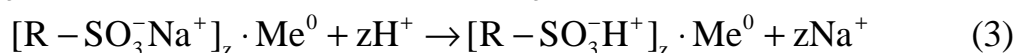
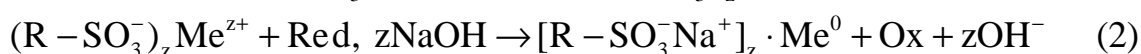
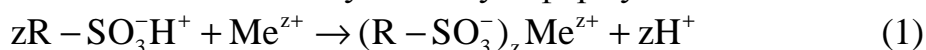
Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации выполнены в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам (проект 01201155975, 2011 г; проект 01201263906, 2012-2013 г; проект 675, 2014-2016 г) и поддержаны Российским фондом фундаментальных 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Современные проблемы физикохимии металл-ионообменных нанокompозитов. Рассмотрены вопросы термодинамики, макрокинетики, динамики и электрохимии наночастиц металлов в полимерных матрицах. Определены направления развития физикохимии металл-ионообменных нанокompозитов. Учитывая многообразие состава, морфологических, размерных, ионообменных и электродных свойств нанокompозитов, сделано заключение о необходимости дальнейшего развития теории.

Глава 2. Механизм формирования металл-ионообменных наноструктур. *Получение нанокompозитов с различной природой и емкостью по металлу.* Один из наиболее распространенных способов синтеза нанокompозитов металл-ионообменник состоит в последовательном насыщении ионообменника противоионами осаждаемого металла, его восстановлении и переведении 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. Многократное повторение цикла (1) - (3) позволяет получить нанокомпозит 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 функциональных групп ионообменника.

В результате химического осаждения металлов в поры сульфокатионообменной полимерной матрицы КУ-23 получена серия нанокомпозитов с различными по природе металлическими компонентами (Ag, Cu, Bi, Ni) и сделан выбор медьсодержащего НК как наиболее активного в отношении редокс-сорбции растворенного в воде кислорода. Получены нанокомпозиты с емкостью по меди \mathcal{E}_{Cu^0} в пределах 1 – 10 мэкв/см³ насыпной массы материала.

Согласно приведенным в табл. 1 данным нахождение металла в НК подчиняется сложной иерархии. На низшей ступени находятся наиболее мелкие частицы со средним размером до 10 нм, выявляемые просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Следующий уровень представлен более крупными частицами, размерами до 50 нм, обнаруживаемыми рентгеноструктурным анализом (РФА). Все это свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в агрегаты с эффективным радиусом r_0 , регистрируемые сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) (рис. 1). Отношение ε / r_0^3 (СЭМ), пропорциональное количеству агрегатов меди в единице объема НК, зависит от содержания металла определенным образом: вплоть до пятого цикла осаждения данная величина практически пропорциональна емкости по меди, что говорит о преобладании образования новых агрегатов над укрупнением существующих.

Таблица 1.

Размер частиц меди d в нанокомпозите $Cu^0 \cdot КУ-23$ в зависимости от емкости осажденной меди \mathcal{E}_{Cu^0} . Емкость по противоионам водорода $\mathcal{E}_{H^+} = 1.25$ мэкв/см³.

№ цикла осаждения	Емкость по меди \mathcal{E}_{Cu^0} , мэкв/см ³	Доля меди в порах, об. %	Средний диаметр частиц меди d , нм		
			ПЭМ	РФА	СЭМ
1	1.0 ± 0.1	1.6 ± 0.7	4 ± 2	32 ± 1	770 ± 210
2	2.0 ± 0.1	3.1 ± 1.3	–	39 ± 2	800 ± 280
3	3.1 ± 0.1	4.8 ± 2.0	–	43 ± 1	830 ± 300
5	5.4 ± 0.1	8.4 ± 3.5	6 ± 1	38 ± 1	850 ± 310
7	7.1 ± 0.1	11.0 ± 4.6	–	28 ± 1	950 ± 290
8	8.4 ± 0.1	13.0 ± 5.4	–	–	–
10	9.9 ± 0.2	15.3 ± 6.4	7 ± 2	49 ± 1	1200 ± 140

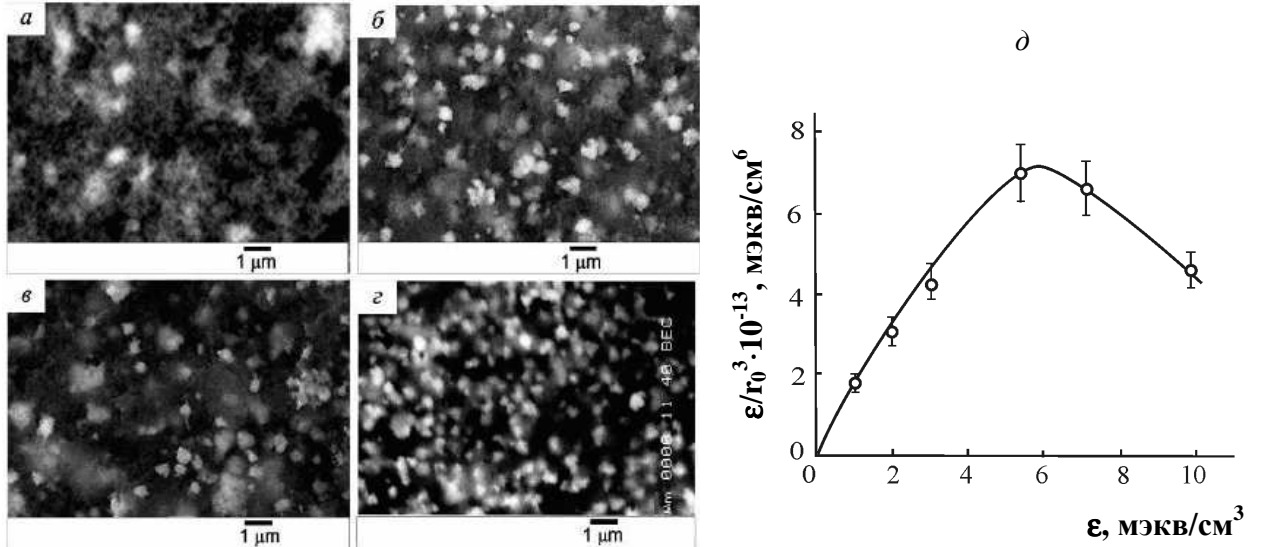


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ срезов гранул нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ с емкостью (число посадок) по меди ϵ , мкВ/см³: а – 1.0 (1), б – 3.1 (3), в – 5.4 (5), з – 7.1 (7), д – зависимость отношения ϵ/r_0^3 от содержания меди в зерне НК. Увеличение $\times 10\,000$.

Кооперативные взаимодействия. Полученные нанокompозитные материалы исследованы в процессе редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода. При низком содержании металлического компонента, когда емкости по металлу и противоионам водорода соизмеримы, степень и скорость редокс-сорбции высоки, что видно из кинетических кривых (рис.2). По мере нарастания содержания металла их значения понижаются. При этом зависимость объема поглощенного кислорода от емкости металлического компонента в нанокompозите имеет характерный вид (рис.3). Количество поглощенного кислорода невелико для низкоемких образцов и закономерно растет с повышением емкости, но рост происходит до определенного предела.

Наиболее интенсивно редокс-сорбция протекает, когда имеет место взаимодействие между наночастицами металла и химически активной матрицей, которая является источником участвующих в реакции ионов водорода. В этом случае происходит практически полное окисление отдельных наночастиц, сопровождающееся их ионизацией до ионов металла. Далее по мере увеличения содержания металлических частиц лишь часть из них ионизируется полностью, возрастает доля частиц, ядро которых покрывается оксидным слоем (рис. 4). Одновременно с увеличением концентрации частиц расстояние между ними сокращается, так что перенос электронов между ними облегчается, совокупность частиц начинает представлять собой электронно-связанный коллектив частиц. При критическом содержании металла (начиная от 5 мкВ/см³ содержания меди) на пороге перколяции токоперенос в композите происходит подобно массивному металлу. Характерно, что степень завершенности окисления выше в доперколяционной области, чем после порога перколяции.

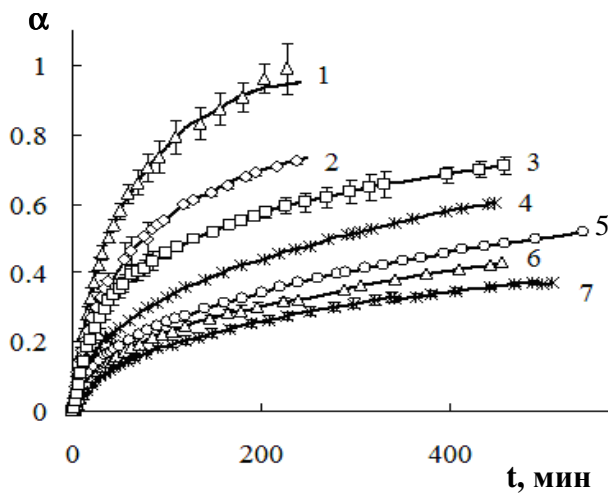


Рис. 2. Кинетические кривые для степени редокс-сорбции кислорода α из воды нанокompозитами $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$ с емкостью по меди $\mathcal{E}_{\text{Cu}^0}$, мЭКВ/см³: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.1; 4 – 5.4; 5 – 7.1; 6 – 8.4; 7 – 9.9.

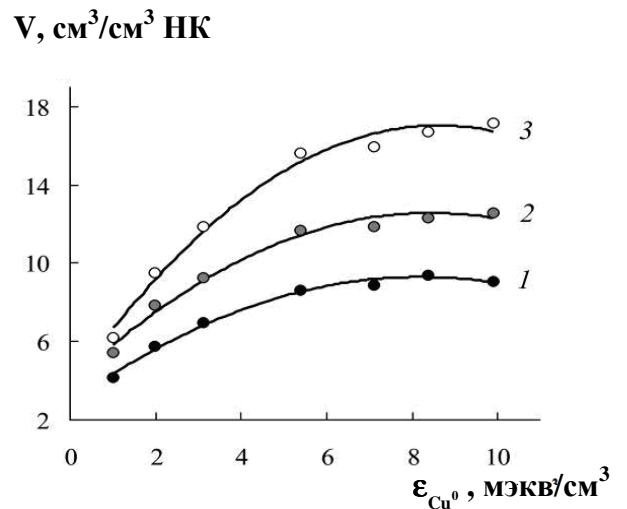


Рис. 3. Объем поглощенного из воды кислорода V ко времени процесса 60 (1), 120 (2), 240 (3) мин в зависимости от емкости $\mathcal{E}_{\text{Cu}^0}$ нанокompозитов $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$.

Повторное допирование металла придаёт некоторую проводимость и кооперативность разрозненным островками кластеров металла, однако, способствует активному течению процесса окисления лишь до определенного предела, из чего можно заключить, что содержание допированного в ионообменную матрицу металла определяет скорость и механизм редокс-сорбции растворенного кислорода.

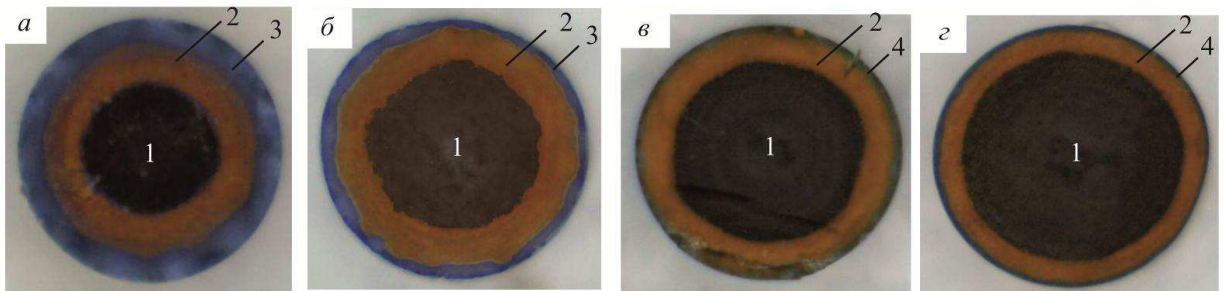


Рис. 4. Микрофотографии срезов зерен НК с емкостью $\mathcal{E}_{\text{Cu}^0}$, мЭКВ/см³: а – 2.0, б – 5.4, в – 7.1, г – 9.9. Состав слоев: 1 – Cu^0 , 2 – Cu_2O , 3 – Cu^{2+} , 4 – CuO . Продолжительность процесса окисления $t=250$ мин. Увеличение $\times 200$.

Количественное содержание металла в нанокompозите оказывает значительное влияние на форму и положение выходной динамической кривой редокс-сорбции: с увеличением емкости нанокompозита до определенного предела время проскока кислорода на выходе растет. Наиболее острый фронт выходных кривых наблюдается в случае медьсодержащих материалов вплоть до 5 циклов осаждения (рис. 5). С дальнейшим ростом содержания меди кривые приобретают всё более пологий вид. Наличие максимума (рис. б) связано, скорее всего, с проявляющейся неравномерностью распределения ионных и оксидных продуктов по высоте слоя.

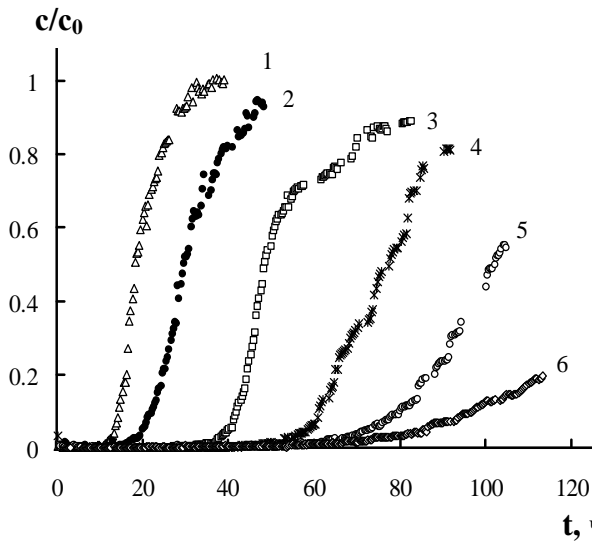


Рис. 5. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды зернистым слоем нанокompозитов $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ с ёмкостью ϵ_{Cu^0} , мэкв/см³: 1 – 0.9; 2 – 1.6; 3 – 2.4; 4 – 4.0; 5 – 6.6; 6 – 9.4. Высота слоя $\ell = 0.3$ м, скорость протока $u = 20$ м/ч, $c_0 = 0.19\text{--}0.24$ ммоль/л.

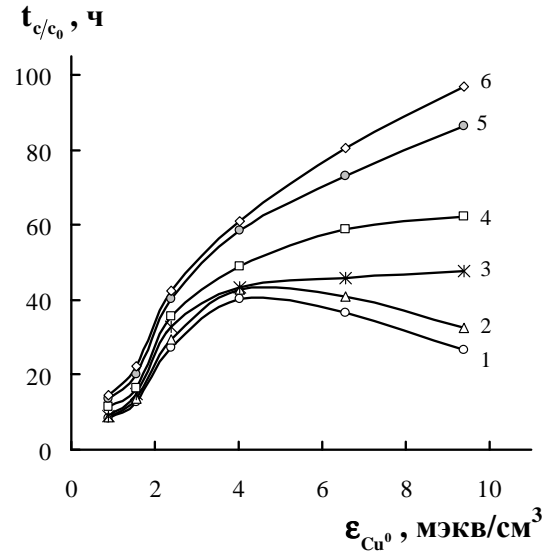


Рис. 6. Время t_{c/c_0} достижения заданной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ в зависимости от емкости ϵ_{Cu^0} при c/c_0 : 1 - 0.001, 2 - 0.002, 3 - 0.005, 4 - 0.01, 5 - 0.05, 6 - 0.1.

В целом в кинетических свойствах индивидуальных частиц нанокompозитов и динамических закономерностях поведения зернистого слоя НК прослеживается общность, состоящая в существовании условия, при котором имеется оптимальное соотношение скорости и количества поглощенного кислорода в зависимости от содержания металла. Это условие соответствует содержанию металла, достаточному для образования перколяционного кластера. По всей видимости, к моменту появления бесконечного кластера достигается максимум развития площади поверхности и дефектности структуры, образованной отдельными агрегатами.

Вышеуказанный эффект на примере медьсодержащих нанокompозитов определяет выбор оптимального предела емкости допирующего агента, отвечающего возникновению консолидированных ансамблей, для обеспечения наиболее интенсивного отклика химических систем на внешние воздействия.

Глава 3. Макрокинетика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник. Математическая модель. Постановка задачи основана на представлении о том, что процесс взаимодействия твердого пористого редокс-сорбента, помещенного в жидкую фазу с растворенным окислителем А, состоит в диффузии сорбата к активным центрам с последующей последовательной окислительно-восстановительной реакцией. Предположение об образовании трехфазной системы основано на микроскопических наблюдениях. Редокс-сорбент В (мембрана полутолщиной d , волокно или зерно радиусом R_0) и окислительно-восстановительной емкостью ϵ в восстановленной форме приводится в контакт с раствором, содержащим молекулярный окислитель А постоянной концентрации c_0 , что соответствует проточному

обновляющемуся раствору в динамических условиях тонкого слоя сорбента или неограниченному объему раствора в условиях принудительной конвекции. Первоначально происходит диффузия окислителя к сорбенту, характеризующаяся слоем толщиной δ и коэффициентом диффузии D . Далее имеет место сорбция окислителя поверхностью сорбента.

Окислительно-восстановительное превращение однородного материала сорбента происходит по схеме



Реакции окислителя с активными центрами сорбента локализованы в области границ раздела фаз В/С, С/Д и характеризуются эффективными константами скоростей k_1 и k_2 . Реагент диффундирует через слои промежуточного и конечного продуктов реакции толщиной δ_1 и δ_2 с коэффициентами диффузии D_1 и D_2 соответственно. Распределение концентрации молекулярного реагента представлено на рис. 7.

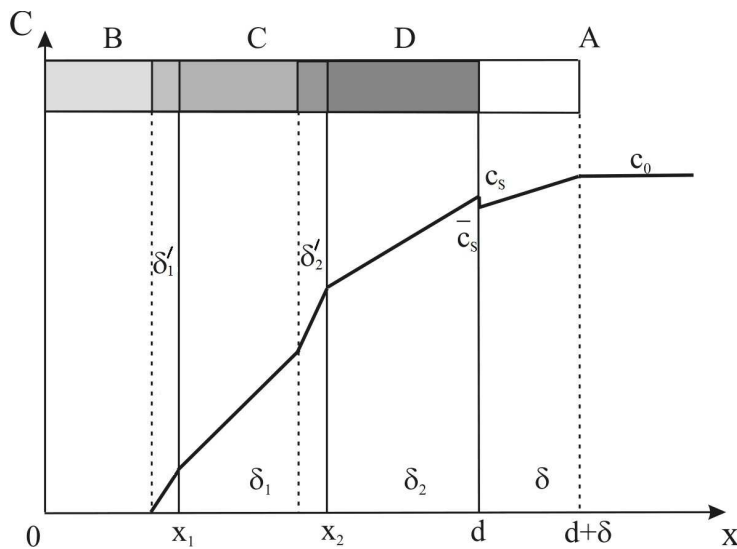


Рис. 7. Концентрационный профиль окислителя в мембране полутолщиной d с учетом толщин реакционных слоев δ'_i .

Для решения поставленной задачи использован прием замены границы со стоком вещества на реакционные (активные) слои. Эти слои обладают бесконечной диффузионной проницаемостью ($D'_1, D'_2 \rightarrow \infty$), конечной толщиной ($\delta'_1, \delta'_2 = \text{const}$) и взаимодействуют с окислителем во всем объеме. В обозначениях параметров реакционных слоев введен символ “штрих”. Процессы переноса молекулярного реагента в фазе редокс-сорбента и его окислительно-восстановительного превращения описываются следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial c'_i}{\partial t} &= D'_i \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x^2} - k_i c'_i. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку характерное время диффузии гораздо меньше времени движения реакционных границ, диффузионные процессы считали квазистациона-

нарными. Квазистационарные профили решения дифференциальных уравнений (5) для рассматриваемого случая имеют вид

$$\begin{aligned} c_i &= a_i x + b_i, \\ c'_i &= a'_i \operatorname{sh}(\alpha_i x) + b'_i \operatorname{ch}(\alpha_i x), \end{aligned} \quad (6)$$

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

На внутренних границах выполняются условия непрерывности концентрации и плотности потока окислителя

$$\begin{aligned} c_i(t, x_i) &= c'_i(t, x_i), & c_1(t, x'_2) &= c'_2(t, x'_2), \\ j_i(t, x_i) &= j'_i(t, x_i), & j_1(t, x'_2) &= j'_2(t, x'_2), \end{aligned} \quad (7)$$

а также условие непроницаемости непрореагировавшего ядра

$$j_1(t, x'_1) = 0. \quad (8)$$

Здесь $j_i = -D_i \nabla c_i$, $j'_i = -D'_i \nabla c'_i$. На внешней границе сорбент - раствор выполняется условие равновесия

$$\bar{c}_2(t, d) = \gamma c_2(t, d), \quad (9)$$

γ - коэффициент распределения Генри.

Введем условие непрерывности потока сорбата

$$D_2 \nabla \bar{c}_2(t, d) = D \frac{c_0 - c_2(t, d)}{\delta}. \quad (10)$$

Скорость роста слоев продуктов реакции определяется количеством прореагировавшего на границах слоев окислителя

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_1}{dt} &= -j_1(t, x_1) + j_2(t, x_2) - j_1(t, x'_2), \\ \frac{\varepsilon}{2} \frac{d\delta_2}{dt} &= j_1(t, x'_2) - j_2(t, x_2). \end{aligned} \quad (11)$$

Решение системы (11) с условиями (7) - (10) дает выражения для толщин слоев продуктов, из которых в явном виде получены выражения для основных характеристик процесса редокс-сорбции - положения границ последовательной химической реакции $\xi_1 = \frac{x_1}{d}$ и $\xi_2 = \frac{x_2}{d}$ и степени полноты процесса α (при $\alpha \ll 0.2$)

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 1 + \frac{kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)}{k^2 + 1} - \frac{\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2 + 1)\tau}}{k^2 + 1}, \\ \xi_2 &= 1 + \frac{k\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)}{k^2 + 1} - \frac{k\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2 + 1)\tau}}{k^2 + 1}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\alpha = -\frac{(k+1)\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)}{2(k^2+1)} + \frac{(k+1)\sqrt{\left(kd_{22} + \frac{1}{Bi}(k+1)\right)^2 + 2(k^2+1)\tau}}{2(k^2+1)}. \quad (13)$$

Здесь $d_{ij} = D_i / (k_j \delta'_j d)$ - безразмерный комплекс кинетических констант, $\tau = 2D_2 c_0 \gamma t / (\varepsilon d^2)$ - безразмерное время, $Bi = Dd / (D_2 \gamma \delta)$ - критерий Био, отражающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в общую скорость процесса, $k = d_{11} / d_{12} \approx k_2 / k_1$.

Подобным образом решались задачи для цилиндрических волокон с использованием функций Бесселя и сферических зерен. Решение для сферических зерен представлено в виде уравнений для движения границ

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{d\tau} &= -\frac{d_{12}\xi_2}{Z_c}, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{\xi_1(\xi_2 - \xi_1) + d_{11}\xi_2}{Z_c}. \end{aligned} \quad (14)$$

Степень завершенности сорбционного процесса для сферического зерна определяется соотношением

$$\alpha = 1 - \frac{(\xi_1^3 + \xi_2^3)}{2}. \quad (15)$$

Здесь $\xi_i = R_i / R_0$ - безразмерная координата i -реакционного фронта, R_0 - радиус зерна, $d_{ij} = D_i / (k_j \delta'_j R_0)$ - безразмерные комплексы кинетических констант, $\tau = 2D_2 c_0 \gamma t / (\varepsilon R_0^2)$ - безразмерное время,

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

$$Bi = \frac{DR_0}{D_2 \gamma \delta'}. \quad (16)$$

Под δ' здесь и далее следует иметь ввиду эффективную толщину диффузионного слоя, которая с учетом радиуса кривизны поверхности равна $\delta' = \delta(1 + \delta/R_0)^{-1}$. Для учета вклада внешней диффузии относительная поверхностная концентрация сорбата может быть выражена через координаты ξ_1 и ξ_2

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{1}{Bi} \left[\frac{\xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2)}{Z_c} \right]. \quad (17)$$

Характерным и отличительным преимуществом предлагаемой математической модели является одновременное рассмотрение всех основных стадий диффузионного переноса и редокс-реакции. Уравнения, полученные на

основе развиваемых представлений, обладают свойством предельного перехода к известным ранее зависимостям¹.

Сопоставление теории и эксперимента. Для решения обратной кинетической задачи отыскания параметров процесса на основании экспериментальных данных была минимизирована сумма квадратов отклонений экспериментальных данных от получаемых численным интегрированием уравнений (14). Методом градиентного спуска находился глобальный минимум.

Проверка применимости предложенной задачи проводилась на системе медьсодержащий наноккомпозит $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ с емкостью по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10$ мэкв/см³ в форме сферических зерен – водный раствор молекулярного кислорода. Мерой скорости редокс-сорбции служили степень поглощения кислорода (окисления меди) α , найденная газометрически, и значения безразмерных координат $\xi_1(\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O})$ и $\xi_2(\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO})$, определяемые микроскопически. Была решена обратная кинетическая задача. При заданном порядке величины δ' найден минимум суммы квадратов отклонений, которому отвечают приведенные в табл. 2 комплексы кинетических констант d_{11} , d_{12} , d_{22} , $D_2\gamma$ и другие кинетические параметры процесса в статических условиях. Далее по ним решена прямая кинетическая задача. Расчетные данные совпадают с экспериментальными, полученными в статических условиях. Совпадение имеет место при выбранных ионных формах наноккомпозита (H^+ , Na^+), скоростях перемешивания воды (2-8 с⁻¹) и концентрациях кислорода в газовой фазе (20-100%).

Таблица 2.

Кинетические параметры восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды наноккомпозитами $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ в H^+ - и Na^+ - формах в статических условиях при скорости перемешивания $u=7.7$ с⁻¹. Емкость $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10$ мэкв/см³.

Ионная форма	$D_1\gamma \cdot 10^{10}$, м ² /с	$D_2\gamma \cdot 10^{10}$, м ² /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	1.01	19.5	47	5.0

По внутренним параметрам $D_1\gamma$ и d_{ij} (табл.1) рассчитаны также кинетические кривые на тонком зернистом слое и сопоставлены с экспериментальными (рис. 8). Найденная эффективная толщина диффузионного слоя δ' составляет $5.8 \cdot 10^{-5}$ м, т.е. имеет тот же порядок, что и приведенный в других работах. Совокупность полученных фактов свидетельствует в пользу адекватности модели и эксперимента.

Критерий Био. В качестве критерия оценки вклада внешнедиффузионного сопротивления введено соотношение

¹Т.А. Кравченко, Л.А. Шинкевич //Ж.физич.химии, 1986. Т.60, №10. С.2601-2604.

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \frac{c_s(t)}{c_o} dt. \quad (18)$$

При небольших скоростях перемешивания раствора редокс-сорбция протекает в смешаннодиффузионном режиме ($Bi=8-10$). Увеличение скорости перемешивания свыше не выявило ускорения сорбционного процесса ($Bi>33$). Процесс лимитируется стадией внутренней диффузии кислорода по порам зерна. Расчет по параметрам табл. 2 показывает, что вклад внешней диффузии максимален в начале процесса (40-60%), с течением времени уменьшается и существенно зависит от концентрации окислителя (рис. 9), что представляет особую важность для сорбционного процесса в динамических условиях.

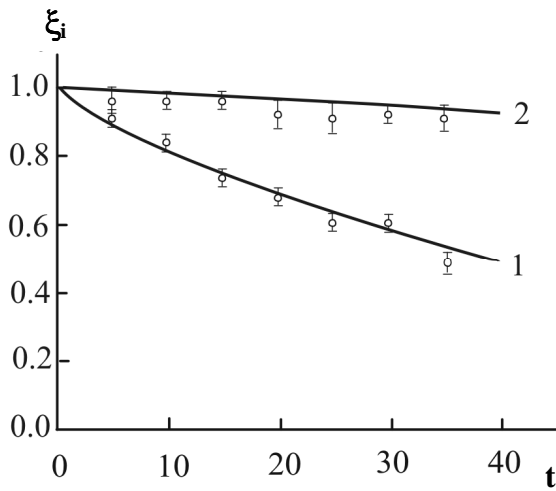


Рис. 8. Кинетические кривые окисления $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ кислородом, растворенным в воде. Точки – экспериментальные данные; кривые рассчитаны по системе уравнений (14). Кривые: 1 – ξ_1 , 2 – ξ_2 . Метод тонкого слоя.

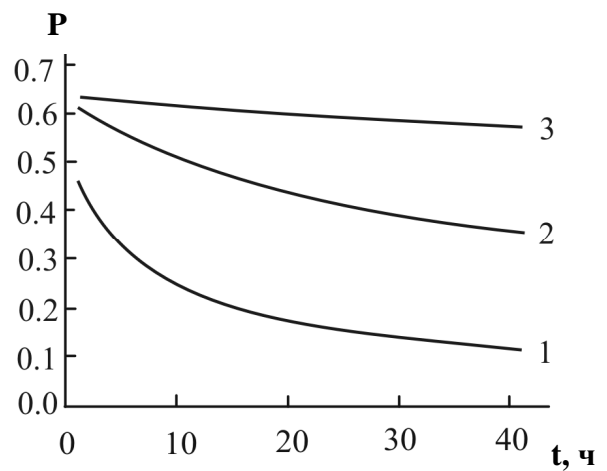
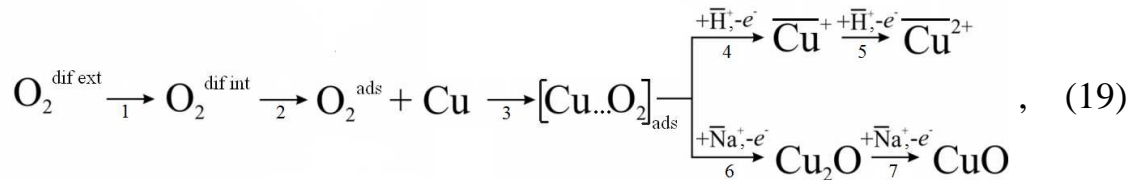


Рис. 9. Расчетные зависимости вклада внешнедиффузионного торможения P в скорость поглощения кислорода из воды тонким слоем $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ при $c_o \cdot 10^4$, моль/л: 1 – 2.4, 2 – 0.24, 3 – 0.024.

Механизм процесса. По совокупности полученных теоретических и экспериментальных данных процесс взаимодействия кислорода с медьсодержащим НК в H^+ - и Na^+ -формах можно представить в виде следующих основных стадий



включающих 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+} возле ионогенных групп при обмене на противоионы водорода (4 и 5), труднорастворимых продуктов Cu_2O и CuO (6 и 7). Для НК в Na^+ -форме стадии (4 и 5) ма-

лозначимы. В исследуемой системе лимитирующими являются стадии внутренней и на начальном этапе внешней диффузии кислорода, а редокс-реакция определяет состав продуктов в порах, по которым диффундирует кислород, и сама вносит определенный в зависимости от природы металлического компонента вклад в общую скорость редокс-сорбции. (Черта над символом означает противоион ионообменной матрицы).

Глава 4. Динамика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник. Кинетические параметры d_{ij} и $D_i\gamma$ были использованы для расчета динамики поглощения кислорода в редокс-колонке с помощью уравнения материального баланса

$$-u \frac{\partial c}{\partial y} = (1 - \chi) \frac{\partial c}{\partial t} + \chi \cdot J_{vol}, \quad (20)$$

Здесь y – координата по оси, направленной вдоль слоя по направлению потока, χ – доля НК в его объеме слоя, u – линейная скорость протока воды, $J_{vol}(t, y)$ – объемный поток кислорода из воды в НК, рассчитываемый по (14). В соответствии с физическим смыслом задачи начальное и граничные условия определены в виде

$$c(0, y) = 0, \quad c(t, 0) = c_0, \quad c(t, \infty) = 0. \quad (21)$$

т.е. в исходном состоянии зернистый слой не содержит кислорода, в любой момент времени на входе в слой концентрация кислорода постоянна и становится равной нулю на бесконечно большом расстоянии от входа (окислитель сорбируется и восстанавливается полностью).

По уравнению (20) с учетом (21) проведен численный расчет кривых сорбции кислорода на основании кинетических параметров табл. 2 и вычисленном по (16) критерию Био, который указывает на удовлетворительное согласование расчета с данными эксперимента (рис. 10).

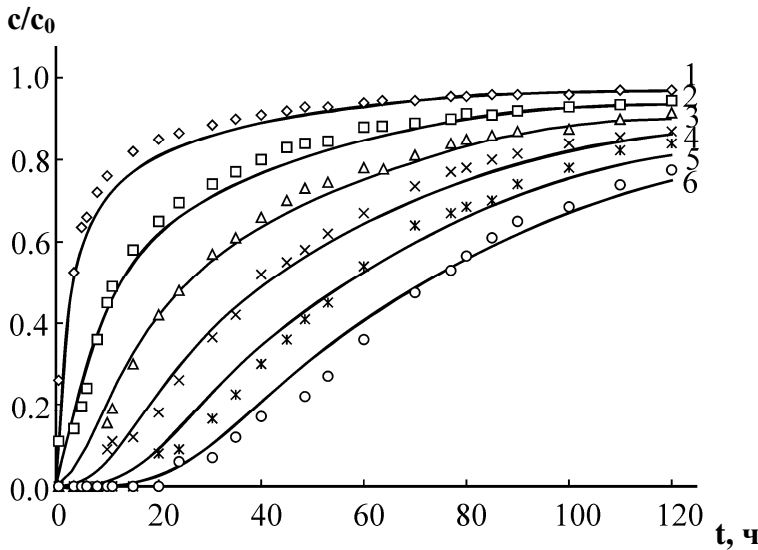


Рис. 10. Выходные кривые поглощения молекулярного кислорода из воды слоем $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ различной высоты $l \cdot 10^2$, м: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 30; $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с. Точки – экспериментальные данные, сплошные кривые рассчитаны численно по параметрам табл. 2.

Некоторое различие для больших высот слоя объясняется длительностью эксперимента и вынужденными его остановками, в течение которых процесс поглощения кислорода частично сохраняется. При $l = 30 \cdot 10^{-2}$ м и $t = 20$ ч (время проскока) вклад внешедиффузионного торможения довольно

значителен (почти 20%). Это означает, что внешняя диффузия существенна на этапе начала выхода концентрационного фронта, т.е. к моменту прорыва вещества из зернистого слоя.

Глава 5. Макрокинетика редокс-сорбции нанокompозитами металлонообменник при катодной поляризации. Математическая модель. Отличие от модели, предложенной в главе 3, заключается в граничном условии баланса плотностей потока компонента А на межфазной границе нанокompозит – раствор с учетом поверхностной электрохимической реакции



$$j_2(R_0) - w_s = j(R_0). \quad (23)$$

Здесь w_s – функция стока, определяющая исчезновение компонента А в результате реакции (22) и зависящая от плотности электрического тока в системе. Величина функции стока w_s выражается в соответствии с законом Фарадея

$$w_s = \frac{i}{zF}, \quad (24)$$

где i – плотность электрического тока через границу раздела фаз, z – количество электронов, участвующих в реакции, F – постоянная Фарадея.

Получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую распространение границ отдельных стадий последовательной химической реакции окисления частиц металла реагентом (например, кислородом) при электрохимической поляризации

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = -\left(1 - \frac{i}{i_{lim}}\right) \frac{d_{12}\xi_2}{Z_c}, \quad (25)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = -\left(1 - \frac{i}{i_{lim}}\right) \frac{\xi_1(\xi_2 - \xi_1) + d_{11}\xi_2}{Z_c}, \quad (26)$$

где $i_{lim} = zFDc_0 / \delta'$ – плотность предельного диффузионного тока по компоненту А.

С увеличением плотности тока скорость движения фронта реакций снижается, в особенности это относится к фронту образования промежуточного продукта ξ_1 (рис.11). Процесс переходит во внешедиффузионную область (рис.12). Рост кривой для химической компоненты α_x , связанной с восстановлением кислорода за счет окисления наночастиц металла, резко замедляется (рис. 13). В то же время значительно возрастает общее количество компонента А, удаляемого из жидкой фазы (рис.14), что говорит о целесообразности электрохимической поляризации.

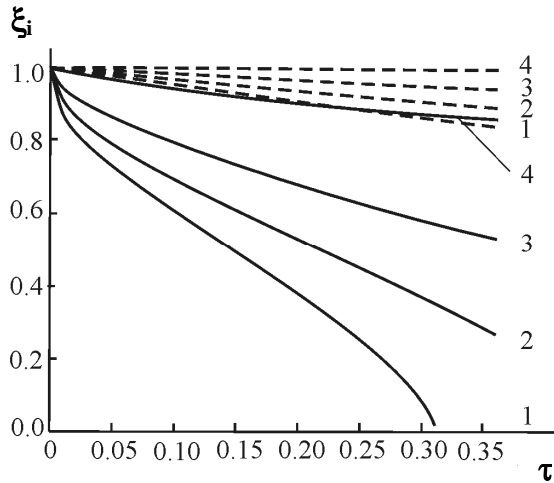


Рис. 11. Кинетические кривые координат химических реакций ξ_1 (сплошные кривые) и ξ_2 (пунктирные кривые). i/i_{lim} : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.

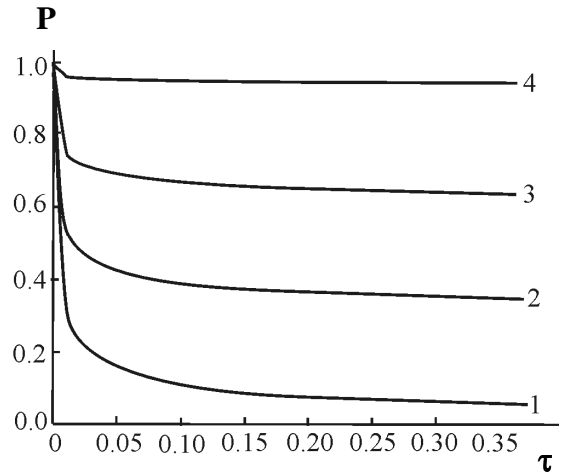


Рис. 12. Вклад внешней диффузии P в редокс-сорбцию кислорода НК. i/i_{lim} : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.

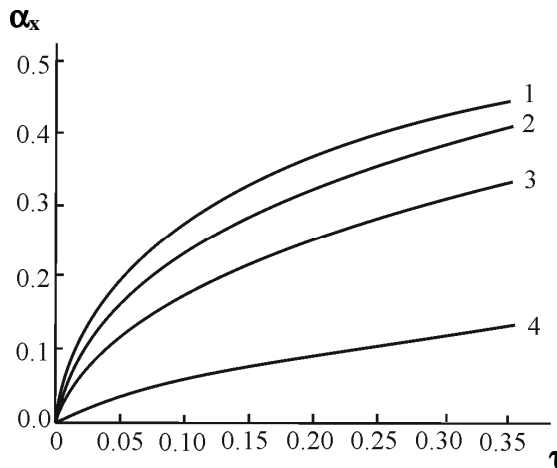


Рис. 13. Химическая компонента α_x степени редокс-сорбции при i/i_{lim} : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.

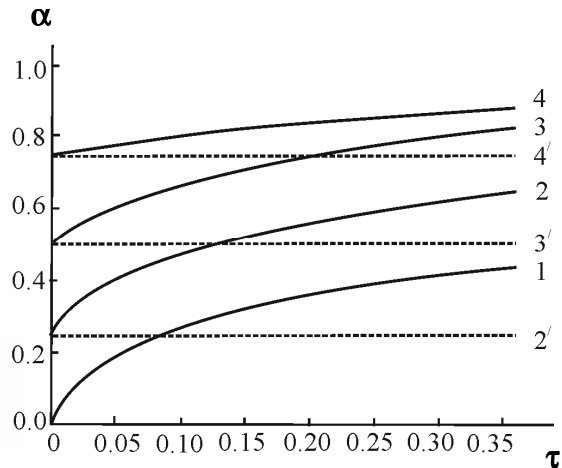


Рис. 14. Степень редокс-сорбции α (сплошные кривые) и электрохимическая компонента α_{ex} (пунктирные кривые) при i/i_{lim} : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75.

Стадия переноса заряда. В зависимости от плотности тока изменяется вклад кинетических и диффузионных стадий. Оценка кинетической стадии переноса заряда проведена по циклическим вольтамперометрическим кривым электровосстановления кислорода на тонкопленочных нанокомпозитах металл - ионообменная мембрана – активный уголь $Ag^0(Cu^0)/МФ-4СК/АУ$. По уравнению Левича для предельного диффузионного тока рассчитано эффективное число электронов, из которого следует, что к двухэлектронному процессу, протекающему на углеродных материалах, добавляется ещё и четырехэлектронный, протекающий на металлах.

Два тафелевских наклона, составившие $0.057 \div 0.073$ В и $0.103 \div 0.131$ В, связаны, вероятнее всего, со стадиями адсорбции кислорода и переноса заряда. Зависимости предельной плотности тока электровосстановления кислорода i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода ω на композитах $\text{Me}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$ не экстраполируются в начало координат, что говорит о наличии иных стадий, кроме внешней диффузии. Были применены критериальные координаты Коутецкого-Левича

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{ext}}|} + \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{film}}|} + \frac{1}{|i_k|} = \frac{1}{0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{|i_{\text{lim}}^{\text{film}}|} + \frac{1}{|i_0|\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)}, \quad (27)$$

где i – измеряемая плотность тока, $i_{\text{lim}}^{\text{ext}}$ – предельный внешнедиффузионный ток, $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$ – предельный диффузионный ток кислорода в тонкопленочном электроде, i_k – кинетический ток, i_0 – плотность тока обмена, α – коэффициент переноса заряда, η – перенапряжение, ν – вязкость раствора; ω – скорость вращения электрода.

Рассчитанная плотность предельного тока в пленке для металлсодержащего композита показывает вклад стадии внутренней диффузии в процесс электровосстановления кислорода. Значения плотности тока обмена (табл.3), приведенного в расчете на электрохимически активную площадь поверхности металлических частиц, имеют близкий порядок с данными для композитов $\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК/УМ-76}$, Pt^0/PAni , $20\text{Au}^0/\text{C}$, что свидетельствует о каталитической активности композитов $\text{Ag}^0(\text{Cu}^0)/\text{МФ-4СК/АУ}$, обусловленной наличием нанодисперсных частиц металла.

Таблица 3.

Электрохимически активная площадь поверхности катализатора $S_{\text{эx}}$, плотность предельного тока в композитной пленке $i_{\text{lim}}^{\text{film}}$ и тока обмена i_0 кислородной реакции на исследуемых композитных электродах $\text{Me}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$ (Norit DLC Supra 30). Геометрическая площадь поверхности электрода $S_{\text{geom}}=0.283 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. 0.1 М раствор H_2SO_4 .

Материал	Восстановитель металла	$S_{\text{эx}} \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$-i_{\text{lim}}^{\text{film}}, \text{ А/м}^2$	$-i_0, \text{ А/м}^2$
$\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$	N_2H_4	21.5 ± 3.8	1.9	$1.1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ag}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$	NaBH_4	23.0 ± 4.1	0.9	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$	N_2H_4	6.7 ± 1.1	6.0	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cu}^0/\text{МФ-4СК/АУ}$	NaBH_4	6.8 ± 1.3	4.0	$1.0 \cdot 10^{-7}$

Стадия диффузии. При электровосстановлении кислорода на единичных зернах НК, различающихся природой металлических частиц, их размером и радиальным распределением, ионной формой полимерной матрицы, в диффузионном режиме экспериментально отмечают следующие общие закономерности (табл. 4). Во-первых, токи имеют наибольшие значения для НК-электродов, электровосстановление кислорода на которых в наименьшей мере осложнено сопутствующими процессами. Во-вторых, для таких элект-

тродов ни размер частиц металла, ни ионная форма матрицы существенно не влияют на предельный ток. Понижение тока на ряде электродов обусловлено переходом от внешнедиффузионной по кислороду к смешанной внешней и внутренней кинетике в связи с возможной пассивацией продуктами окисления наночастиц металла, диспергированных в ионообменной матрице Na^+ -формы.

Таблица 4.

Плотность предельного тока i_{lim} электровосстановления кислорода на металлсодержащих нанокompозитах $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ 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} , A/m^2			
	$\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$		$\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$	
	H^+	Na^+	H^+	Na^+
$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	35.4	37.5	-	-
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	-	-	31.2	19.3
NaBH_4	38.5	10.2	30.1	10.5

При исследовании монослоя зерен также отмечено определенное воздействие внутренних стадий на величину предельного тока. В условиях невысоких скоростей протока раствора после продолжительной катодной активации на монослое зерен прослеживается тенденция к увеличению предельного тока с повышением интенсивности перемешивания раствора, что дает основание предполагать важную роль внешней диффузии.

На тонком зернистом слое предельный ток практически постоянен в исследуемом интервале скоростей протока раствора (рис. 15а), причем, количество восстановленного кислорода, выраженное в единицах плотности тока $I(\Delta c)$, существенно превышает плотность предельного тока I_{lim} из-за дополнительного восстановления кислорода медными центрами в глубине зерна.

Для ограничения процесса восстановления кислорода в глубине зерна проводились исследования на специально синтезированном НК с поверхностно распределенной медью. Из рис. 15б видно, что на таком НК предельный ток возрастает по крайней мере в два раза при переходе к большим скоростям протока раствора.

Кинетические кривые на тонком зернистом слое (рис. 16) подтверждают, что количество поглощенного кислорода в единицах силы тока $I(\Delta c)$ превышает значение поляризующего тока I , а при каждом повышении тока происходит резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону и возвращение к исходному значению. Количество поглощенного кислорода возрастает и его концентрация на выходе из зернистого слоя снижается. После отключения тока система медленно возвращается к исходному состоянию, что свидетельствует о катодной активации окисленных кислородом медных центров.

Помимо внешней и внутренней диффузии кислорода, образования хемосорбционного комплекса и его окисления, как в отсутствие поляризации (19), в этой схеме учитываются электрохимические стадии восстановления адсорбированного кислорода (22) и окисленных медных центров, протекающие на поверхности зерна НК. Ввиду повышенной активности НК электровосстановление кислорода происходит на постоянно окисляющихся кислородом и восстанавливаемых током медных центрах, потому протекание этого процесса с участием поверхностного комплекса медь-кислород представляется весьма вероятным. Наблюдаемая экспериментально зависимость предельного тока от гидродинамического режима на катодно активируемом монослое зерен НК показывает, что скорость процесса в определенных условиях (низкие концентрации кислорода и скорости потока раствора) лимитируется внешней диффузией кислорода.

Глава 6. Динамика редокс-сорбции растворенного в воде кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при катодной поляризации. Распределение поляризующего тока. На зернистый слой задавали постоянный ток, максимально возможной величины, при котором не происходило выделения водорода. Распределение поляризующего тока по высоте слоя НК зависит от времени. Обнаруживается максимум тока, который постепенно перемещается к нижней части слоя. Причем, эти же закономерности проявились и в отношении предельных токов, для определения которых поляризационные кривые снимались на каждой ступени при общем заданном токе на весь зернистый слой (рис.17). Соответственно величине тока изменяется количество поглощенного кислорода (рис. 18).

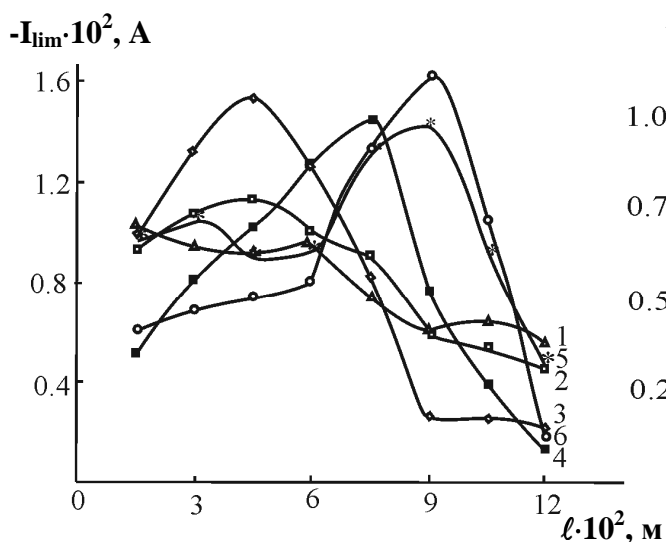


Рис. 17. Распределение предельного тока по высоте восьмиступенчатого электролизера: 1 – 6 - номера опытов последовательного снятия поляризационных кривых.

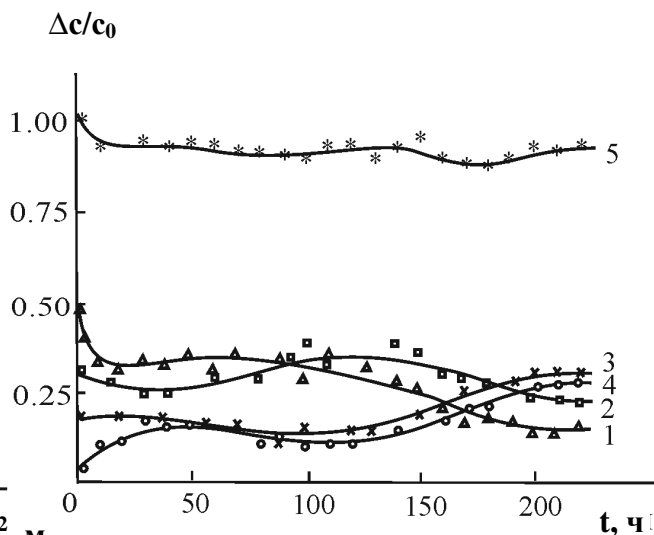


Рис. 18. Зависимость от времени относительной сорбции кислорода $\Delta c/c_0$. Высота зернистого слоя $l \cdot 10^2$, м: 1 – 1.5; 2 – (1.5 – 3); 3 – (3 – 4.5); 4 – (4.5 – 6); 5 – 6; $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Теоретический расчет. В работе предложен метод расчета динамики электросорбции, основанный на теории стадийного окисления НК с учётом

процесса электровосстановления кислорода и его локализации на поверхности. Электровосстановление кислорода на катодно активируемой поверхности зерна условно рассматривали как периодический процесс окисления кислородом - восстановления током медных центров согласно схеме (28).

Для анализа динамики электросорбции кислорода проведено разделение электрохимической ($\Delta c_{\text{эx}}$) и химической (Δc_{x}) компонент процесса. По достижении первой границы центра зерна бестоковое восстановление кислорода прекращается и предельный ток не меняется во времени, а количество кислорода, восстановленного на слое, становится постоянным. Из рис. 19 видно, что экспериментальные данные расходятся с результатами расчета незначительно, что свидетельствует в пользу предлагаемой модели.

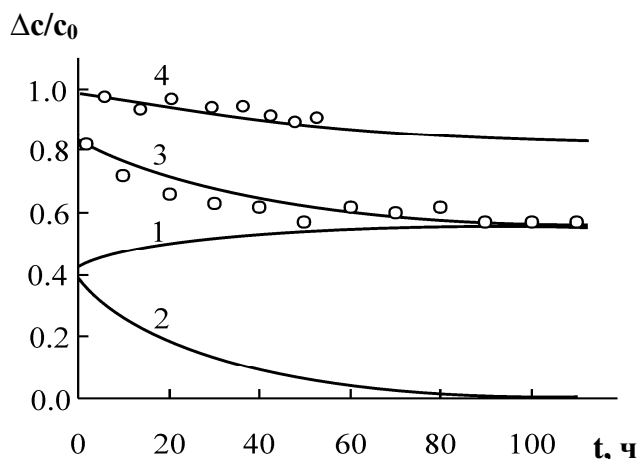


Рис. 19. Относительное поглощение кислорода на катодно поляризуемом зернистом слое $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{Na}^+)$: 1 – за счет электровосстановления $\Delta c_{\text{эx}}/c_0$; 2 – за счет окисления медных центров $\Delta c_{\text{x}}/c_0$; 3 и 4 – суммарные кривые $\Delta c/c_0$. Кривые – теоретический расчет; точки – экспериментальные данные. Высота слоя $\ell \cdot 10^2$, м: 1,2,3 – 6, 4 – 12; $u=5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Динамика редокс-сорбции кислорода на катодно поляризуемом одноступенчатом зернистом слое. Для исследования динамики редокс-сорбции молекулярного кислорода на зернистом слое нанокompозита использовали одноступенчатый электролизер. При гальваностатической поляризации максимально допустимая плотность стационарного тока i_{st} не может превышать плотность предельного диффузионного тока $i_{\text{lim}}(\ell)$ на выходе кислорода из зернистого слоя высотой ℓ . В отсутствие химической компоненты процесса относительная концентрация кислорода на выходе выражается соотношением²

$$\frac{c(\ell)}{c_0} = \frac{i_{\text{lim}}(\ell)}{i_{\text{lim}}(0)} = \frac{1}{1 + A\ell}, \quad (29)$$

а максимальная сила тока, необходимая на восстановление кислорода на зернистом слое заданной высоты,

$$\frac{I_{\text{lim}}(\ell)}{I_{\text{com}}} = \frac{A\ell}{1 + A\ell}. \quad (30)$$

Здесь коэффициент $A = (3\chi i_{\text{lim}}(0)) / (zFuR_0c_0)$, $i_{\text{lim}}(0)$ – плотность предельного диффузионного тока по кислороду в лобовом слое зерен (на входе), I_{com} –

² Т.А. Кравченко, Л.А. Таварткиладзе И.Н., Тарасенко Н.А. и др. //Ж.физич.химии, 1984. Т.58, №11. С.2829-2832.

полный ток, необходимый для восстановления всего кислорода, поступающего на колонку.

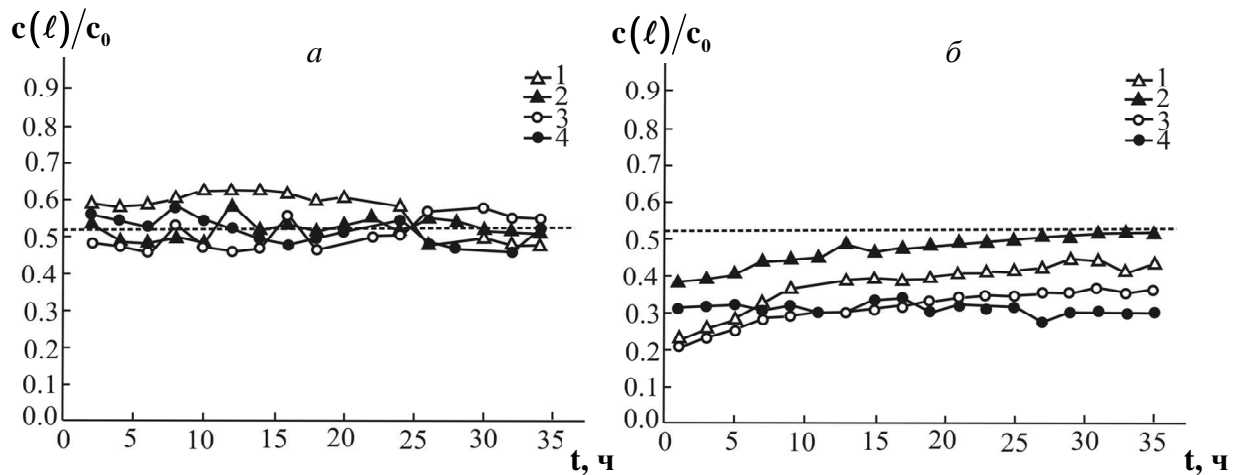


Рис. 20. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды $c(\ell)/c_0 - t$ на катодно поляризуемых зернистых слоях $\text{Ag}^0 \cdot \text{KY-23}$ (а), полученного различными восстановителями: 1 – H^+ -форма, 2 – Na^+ -форма, N_2H_4 ; 3 – H^+ -форма, 4 – Na^+ -форма, NaBH_4 , и $\text{Cu}^0 \cdot \text{KY-23}$ (б), полученного различными восстановителями: 1 – H^+ -форма, 2 – Na^+ -форма, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 3 – H^+ -форма, 4 – Na^+ -форма, NaBH_4 . Пунктиром обозначена относительная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (29). Скорость протока воды $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с.

При поляризации зернистого слоя предельным током для его нижней части на всей остальной части слоя поляризация будет проходить в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, в результате чего вклад будут вносить внутренние стадии. Для серебросодержащих нанокомпозиов содержание растворенного молекулярного кислорода на выходе из зернистого слоя близко к теоретически рассчитанному (рис. 20). Более низкая концентрация характерна для медьсодержащих нанокомпозиов, что связано с повышенной скоростью саморастворения наночастиц меди вследствие проявления размерного фактора. Водородная ионная форма нанокомпозита обеспечивает постоянство рН воды.

Динамика редокс-сорбции кислорода на катодно поляризуемом многоступенчатом зернистом слое. В настоящей работе предложено реализовать условия, максимально приближенные к предельному внешедиффузионному току, что возможно достигнуть путем разделения зернистого слоя нанокомпозита на тонкие по высоте слои и электрохимической поляризации каждого слоя током, близким к предельному.

Обескислороживание воды проводили в сорбционно-мембранном электролизере специальной конструкции. Катодное отделение разделено горизонтально расположенными инертными сетчатыми перегородками на 7 одинаковых частей (ступени). Расчетные значения стационарных токов были заданы на отдельные ступени. В начальный период ($t < 50$ ч) при поляризации током уровень кислорода на выходе растет аналогично тому, как это происходит при редокс-сорбции на неполяризуемом слое (рис. 21, кривые 1 и 2).

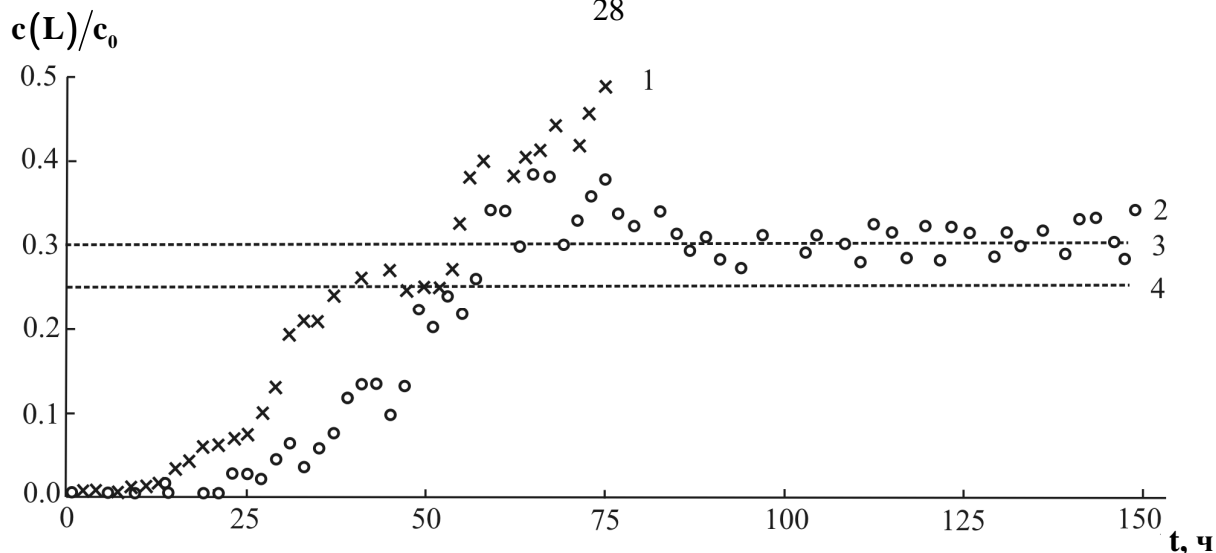


Рис. 21. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды $c(L)/c_0-t$ (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ в 7-ступенчатом электролизере общей высотой L : 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током; 3 и 4 – уровень относительной концентрации кислорода, рассчитанный по экспериментальному стационарному току $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L) = -42 \cdot 10^{-3}$ А и по предельному току $I_{\text{lim}}(L)$ соответственно, $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L)/I_{\text{lim}}(L) = 0.9$.

Как следует из табл. 5, имеет место удовлетворительное соответствие теоретического и экспериментального значения $c(L)/c_0$. Некоторое заниженное экспериментальное значение свидетельствует о дополнительном процессе, помимо электровосстановлении кислорода.

Таблица 5.

Динамические параметры процесса редокс-сорбции кислорода на электрохимически поляризованном зернистом слое $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$. Время эксперимента 150 ч.

Высота слоя $L \cdot 10^2$, м	Число ступеней электролизера n	Высота каждой ступени $\frac{L}{n} \cdot 10^2$, м	Общий ток $-I_{\text{com}} \cdot 10^3$, А	Стационарный ток		Относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя $c(L)/c_0$		
				Расчет по (30) $-I_{\text{lim}}(L) \cdot 10^3$, А	Экспериментальный $-I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L) \cdot 10^3$, А	Расчет по $I_{\text{lim}}(L)$	Расчет по $I_{\text{st}}^{\text{exp}}(L)$	Эксперимент
10.5	7	1.5	63	48	42	0.25	0.30	0.29±0.05
					33		0.47	0.31±0.05

Несмотря на поляризацию зернистого слоя меньшим током, составляющим ~70% от максимального, относительная концентрация кислорода в воде на выходе из зернистого слоя остается такой же, как и при максимальном токе, равном предельному диффузионному току на выходе из слоя (табл. 5). Это подтверждает предположение о значительной роли внутренних стадий диффузии кислорода в порах полимерной матрицы и химической реакцией окисления наночастиц металла в случае проведения процесса в диффузионно-кинетическом режиме.

Механизм процесса. В целом систему основных процессов, происходящих в сорбционно-мембранном электролизере, можно представить как совокупность электродных и ионных процессов (рис.22).

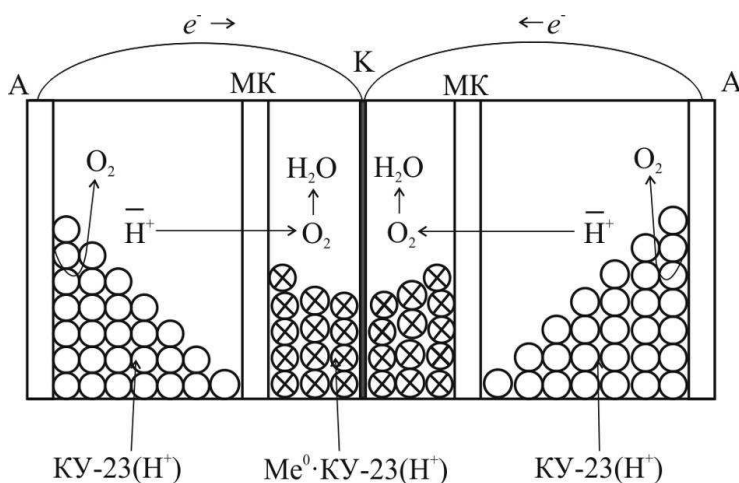


Рис. 22. Схема процессов в сорбционно-мембранном электролизере с засыпкой зернистого слоя нанокompозита $\text{Me}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$: А – анод, К – катод, МК – сульфокатионообменная мембрана.

На анодах с засыпкой зернистого слоя сульфокатионообменника КУ-23 в H^+ -форме при стационарном токе происходит реакция разложения воды. Образовавшиеся на анодах ионы водорода проходят через катионообменник, мембрану и как противоионы участвуют в электровосстановлении кислорода на металлсодержащем нанокompозите $\text{Me}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ в катодном отделении согласно (22). Помимо этого, на основной части слоя будет идти реакция окисления частиц металла кислородом. Самопроизвольная ионизация наночастиц меди под действием кислорода и противоионов водорода с локализацией образовавшихся ионов меди возле фиксированных групп $-\text{SO}_3^-$ согласно (28) обеспечивает дополнительное поглощение кислорода. Обескислороживание воды происходит без изменения pH.

В результате длительных испытаний установлена возможность непрерывного поддержания уровня кислорода на выходе из ступенчато поляризуемого зернистого слоя нанокompозита. Устойчивость обеспечивается одновременным восстановлением кислорода за счет электрического тока и химической активности нанодисперсных частиц меди.

Глава 7. Физико-химические основы технологии концентрирования металла в ионообменнике и глубокого обескислороживания воды нанокompозитами металл-ионообменник. *Селективное концентрирование меди и никеля ионообменниками.* Явление редокс-сорбции лежит в основе селективного извлечения ионов тяжелых металлов из многокомпонентных сред путем их химического восстановления до нульвалентного состояния и накопления в ионообменной матрице. Для выделения ионов Cu^{2+} из Cu^{2+} - Zn^{2+} -содержащих растворов использовали низкоосновные аминсодержащие анионообменники. Эти материалы, находясь в солевой форме, характеризуются способностью к анионному обмену, а полимер с протонированными аминогруппами является макрокатионом. В результате последовательного трехкратного повторения операций насыщения–восстановления получают

полимеры со значительной долей металлической меди (в 3-5 раз превышающей ионообменную емкость). Достигается 300% и более концентрирование в сравнении с ионообменным способом, т.е. без химического восстановления (рис. 23). Многократное циклирование (11 циклов) показывает, что начиная с 5-6 циклов эффективность накопления металла резко снижается. Ионообменное насыщение и осаждение никеля в виде малорастворимых соединений в матрицах ионообменников различной природы и активных углей позволяет эффективно (с превышением ионообменной емкости на 170-250%) извлекать и накапливать никель из растворов.

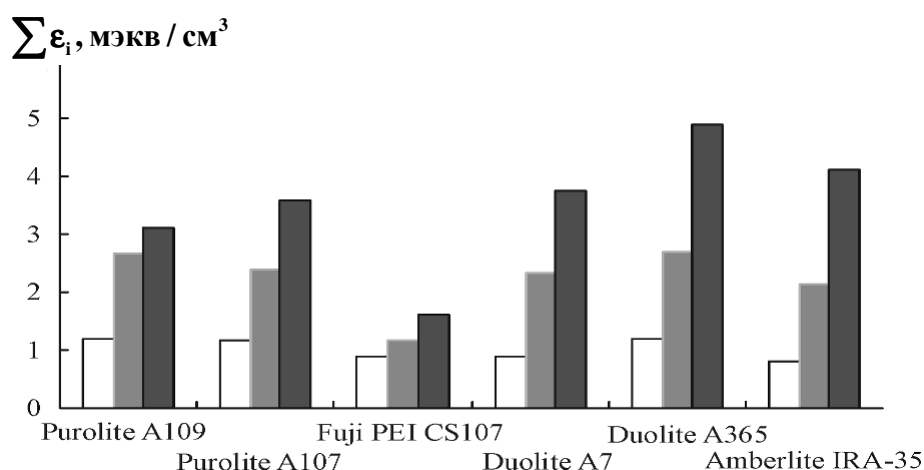


Рис. 23. Суммарные удельные емкости анионообменников по меди $\Sigma \epsilon_i$ в зависимости от номера цикла насыщения–восстановления в условиях динамического насыщения при концентрации Cu^{2+} и Zn^{2+} в насыщающем растворе соответственно 1.5 ммоль/л и 1.0 ммоль/л (нумерация циклов соответствует расположению столбцов диаграммы).

Прогнозирование условий эффективной сорбции молекулярного кислорода из воды. Предложены два подхода к решению проблемы глубокого обескислороживания воды. Один из них состоит в ведении процесса сорбционно-химическим способом, наиболее пригодным для замкнутых проточных водных систем. Другой подход состоит в ведении процесса сорбционно-электрохимическим способом, наиболее пригодным для открытых проточных водных систем.

Сорбционно-химический способ. Принципиальная схема обескислороживающего устройства приведена на рис. 24. Внешняя отопительная система 1, включающая отопительный котел 2, трубопроводы, радиаторы, замыкается на дополнительный контур с обескислороживающей установкой.

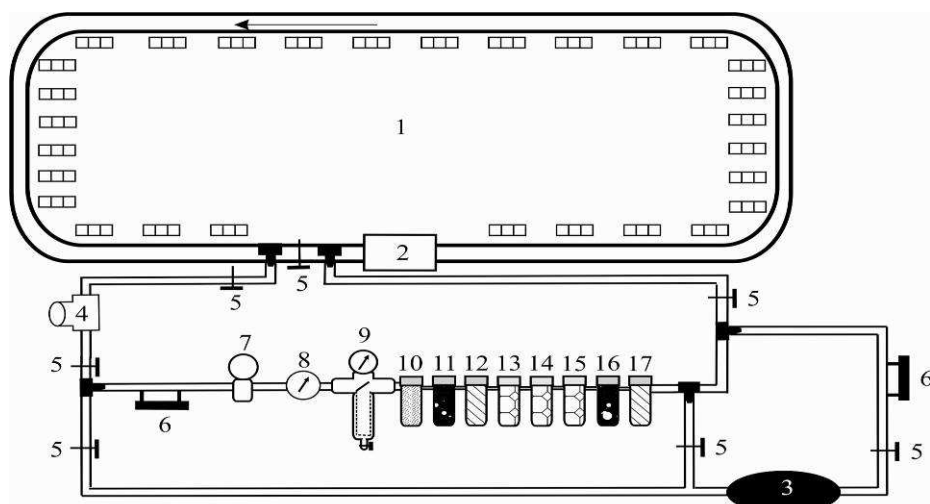


Рис. 24. Схема обескислороживающего устройства: 1 – внешняя замкнутая водная система, 2 – отопительный котел, 3 – кислородомер, 4 – насосы, 5 – регулировочные краны, 6 – ротаметры, 7 – счетчик расхода воды, 8 – термометр, 9 – самоочищающийся механический фильтр с манометром, 10, 17 – механические фильтры тонкой очистки, 11 – сорбционный фильтр (сульфоуголь), 12, 16 – ионообменные фильтры смешанного действия, 13, 14, 15 – редокс-фильтры с зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$.

Процесс описывается уравнением модели динамики с последовательной редокс-реакцией, представленной в главе 4. Расчет показывает (рис. 25), что через короткое время после включения редокс-фильтра концентрация в системе понизится от 8 мг/л до 10 мкг/л. После этого фильтр может быть отключен и включен вновь при возрастании концентрации кислорода в системе. Если принять коэффициент использования редокс-фильтра равным 0.4, производительность $2.5 \text{ м}^3/\text{ч}$, а исходную концентрацию 0.1 мг/л (при этой концентрации рекомендуется включение фильтра), то время работы редокс-фильтра составит 5000 ч.

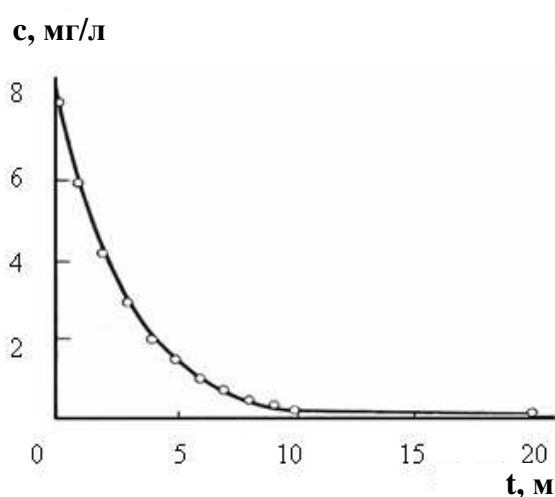


Рис. 25. Изменение концентрации кислорода в замкнутой системе за счет работы редокс-фильтра с $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$. Точки – эксперимент, кривая – расчет.

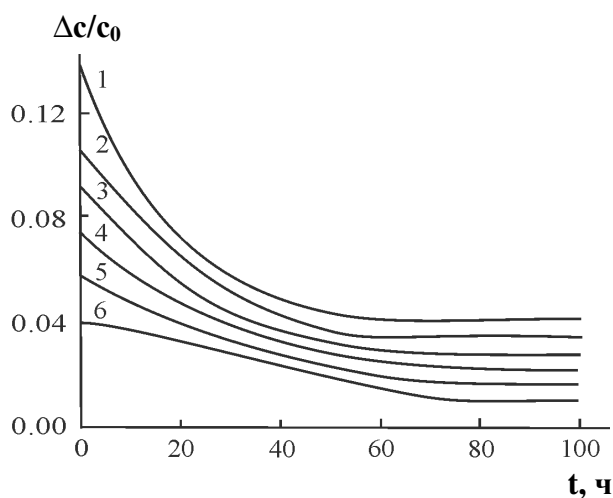


Рис. 26. Зависимость относительного поглощения кислорода из воды $\Delta c/c_0$ от времени. Высота слоя $l \cdot 10^2$, м: 1 – (0 – 0.5); 2 – (0.5 – 1); 3 – (1 – 1.5); 4 – (1.5 – 2); 5 – (2 – 2.5); 6 – (2.5 – 3). $u = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$.

Таким образом, путем использования математической модели показана целесообразность и эффективность применения редокс-фильтра в замкнутых водных системах.

Сорбционно-электрохимический способ. Для реализации стационарного режима требуется как можно меньшая высота слоя, чтобы исключить значительные концентрационные изменения. На рис. 26 приведены теоретические кривые зависимости количества поглощенного кислорода для электролизера с малой высотой ступеней ($5.0 \cdot 10^{-3}$ м) от времени. Ступени такой высоты наиболее эффективны для электро-восстановления кислорода в условиях катодной поляризации. Полученные выше результаты позволяют теоретически оценить и создать установку для глубокого обескислороживания воды в открытой проточной системе.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Ионообменным насыщением и химическим восстановлением ионов металла в макропористой сульфокатионообменной матрице получены металл-ионообменные наноконпозиты Me^0 (Cu^0 , Bi^0 , Ni^0 , Ag^0)-КУ-23 с широким спектром емкости ($1-10$ мэкв/см³) 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 наноконпозита.

2. Установленные кинетические и динамические закономерности редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды наноконпозитами 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 наноконпозитных 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 кисло-

рода 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. Чередую 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 опубликованных работ:

Монография:

1. Нанокompозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко, *Л.Н. Полянский*, А.И. Калинин, Д.В. Конев. – М.: Наука, 2009. – 391 с.

Глава в коллективной монографии:

2. Investigation of the Mass Transfer Process in Metal – Ion Exchanger Nanocomposites / Т.А. Kravchenko, S.V. Khorolskaya, *L.N. Polyanskiy*, E.S. Kipriyanova. // Nanocomposites: Syntesis, Characterization and Application / Ed. Xiaoying Wang, New York. Nova Science Publishers. 2013. – P. 329-348.

Статьи:

3. Применение модели динамики окислительно-восстановительных процессов на сорбентах к анализу процесса восстановления кислорода из воды / Л.А. Шинкевич, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко, А.М. Калинин, Л.И. Ройзен, *Л.Н. Полянский* // Теоретические основы химической технологии. – 1991. – Т.25. – С. 892-894.

4. Кинетика сорбции с необратимой последовательной химической реакцией / Т.А. Кравченко, *Л.Н. Полянский*, Д.В. Конев, П.В. Аноров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, Вып. 4. – С. 622-637.

5. 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*, Д.В. Конев, В.А. Крысанов, Л.С. Миловская // Журн. физич. химии. – 2002. – Т.76, №12. – С. 2240-2246.

6. Кинетика редокс-сорбции на волокнах и зернах / Т.А. Кравченко, *Л.Н. Полянский*, Д.В. Конев, В.А. Крысанов, В.В. Фертиков // Журн. физич. химии. – 2003. – Т.77, №1. – С. 87-91.

7. Полянский Л.Н. Распределение тока в процессе электросорбции кислорода на зернистом слое медьсодержащего электроноионообменника / *Л.Н. Полянский*, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, Вып. 1. – С. 29-43.

8. Динамика редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его превращения на двух подвижных границах / Т.А. Кравченко, Д.В. Конев, *Л.Н. Полянский*, В.А. Крысанов // Журн. физич. химии. – 2005. – Т.79, № 8. – С.1486-1493.

9. Влияние ионообменного носителя на электрохимическое поведение ультрадисперсной меди / Т.А. Кравченко, М.Ю. Чайка, *Л.Н. Полянский*, Д.В. Конев, В.А. Крысанов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006, Т.6, №1. – С.139-148.

10. Электроосаждение меди в ионообменник / Т.А. Кравченко, М.Ю. Чайка, *Л.Н. Полянский*, Д.В. Конев, В.А. Крысанов // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №6. – С.725-733.

11. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице / Д.В. Конев, Т.А. Кравченко, А.И. Калинин, Н.В. Соцкая, *Л.Н. Полянский* // Журн. физич. химии. – 2006. – Т.80, №8. – С.1486-1492.

12. Электровосстановление кислорода на зернистом слое медьсодержащего электроноионообменника / Т.А. Кравченко, *Л.Н. Полянский*, В.А. Крысанов, Д.В. Конев, М.Ю. Чайка. // Электрохимия. – 2006. – Т.42, № 11. – С.1397-1403.

13. 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, М.Ю. Чайка, D.V. Konev, L.N. Polyansky, V.A. Krysanov // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 53. – P.330-336.
14. Устойчивость ультрадисперсной меди в сульфокатионообменной матрице / Е.В. Золотухина, Л.Н. Полянский, С.В. Пешков, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // *Журн. физич. химии*. – 2008. – Т.82, № 3. – С.525-530.
15. Модифицирование медью углеродных сорбентов для восстановительной сорбции кислорода / Н.С. Булгакова, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко., Л.Н. Полянский, В.А. Крысанов // *Сорбционные и хроматограф. процессы*. – 2008. – Т.8, Вып. 1. – С.153-161.
16. Электровосстановление кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице / М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский, В.А. Крысанов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 11. – С.1337-1344.
17. Глубокое удаление молекулярного кислорода из воды с использованием наноконструкций металл-ионообменник / Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов, А.И. Калиничев, Л.Н. Полянский // *Вода: химия и экология*. – 2009. – № 8.– С. 7-12.
18. Chemical precipitation of copper from copper-zinc solutions onto selective sorbents / Т.А. Kravchenko, L.N. Polyanskii, V.A. Krysanov, E.S. Zelensky, A.I. Kalinichev, W.H. Hoell // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V.95, № 1-2. – P. 141-144.
19. Химическое осаждение никеля на ионообменниках и активных углях / С.В. Хорольская, Е.В. Золотухина, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // *Журн. физич. химии*. – 2010. – Т. 84, № 12. – С. 2377-2381.
20. Электровосстановление молекулярного кислорода на наноконструкциях металл-ионообменник / М.Ю. Чайка, В.В. Новикова, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2011. – Т.1, №1. – С.52-59.
21. Полянский Л.Н. Предельный ток восстановления кислорода наноконструкцией медь-ионообменник / Л.Н. Полянский, В.С. Горшков, Т.А. Кравченко // *Журн. физич. химии*. – 2012. – Т.86, № 1. – С.121-126.
22. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанодисперсными металлами в ионообменной матрице / Л.Н. Полянский, С.В. Хорольская, Т.А. Кравченко, С.В. Пешков, Е.С. Киприянова, С.П. Стародубова // *Журн. физич. химии*. – 2012. – Т.86, № 4. – С.645-652.
23. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно-поляризуемом наноконструкцией металл-ионообменник / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Л.А. Шинкевич, Т.А. Кравченко // *Журн. физич. химии*. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.
24. Горшков В.С. Электровосстановление кислорода на наноконструкциях металл (Ag, Cu)-ионообменник в диффузионном режиме / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // *Журн. физич. химии*. – 2014. – Т.88, № 2. – С.317-329.
25. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, Д.В. Конев // *Журн. физич. химии*. – 2014. – Т.88, № 6. – С.1002-1009.
26. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода / В.С. Горшков, П.Н. Захаров, Л.Н. Полянский, М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 601-613.
27. Глубокое обескислороживание воды наноконструкцией металл-ионообменник в замкнутой системе / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский, В.А. Крысанов, Д.Д. Вахнин, Т.А. Кравченко // *Журн. прикл. химии*. – 2014. – Т.87, Вып. 11. – С. 1588-1593.
28. Полянский Л.Н. Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода наноконструкциями металл-ионообменник при электрохимической поляризации / Л.Н. Полянский // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14, №. 5. – С.813-823.

29. Сорбционно-мембранная система для глубокого удаления растворенного в воде кислорода / *Л.Н. Полянский*, В.С. Горшков, Д.Д. Вахнин, Т.А. Кравченко // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т.10, №7-8. – С. 46-50.
30. Эффект перколяции в динамике редокс-сорбции кислорода металл-ионообменными нанокompозитами / С.В. Хорольская, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко, Д.В. Конев, В.А. Крысанов // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10, № 9-10. – С 69-73.
31. Динамика редокс-сорбции кислорода металл (Ag, Cu) – ионообменными нанокompозитами при катодной поляризации / Д.Д. Вахнин, В.С. Горшков, *Л.Н. Полянский*, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т. 15, Вып. 6. – С. 825-833.
32. Макрокинетическая модель редокс-сорбции на металл-ионообменных нанокompозитах при электрохимической поляризации / *Л.Н. Полянский*, Е.Н. Коржов, Д.Д. Вахнин, Т.А. Кравченко // *Журн. физич. химии*. – 2016. – Т. 90, №8. – С. 1267-1273.

Патенты:

33. Пат. 2259952 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/42, В 01 D 15/04// (С 02 F 1/42, 101:20). Способ выделения ионов Cu^{2+} из технологических растворов / Кравченко Т.А., Зеленский Е.С., Калинин А.И., Хелль В.Х., Крысанов В.А., *Полянский Л.Н.* ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет». - №2004124338/15 ; заявл. 09.08.04 ; опубл. 10.09.05, Бюл. № 25. – 4 с.
34. Пат. 2355471 Российская Федерация, МПК В01J 39/08 (2006.01) В82В 3/00 (2006.01). Способ получения нанокompозита / Кравченко Т.А., Чайка М.Ю, Булгакова Н.С., *Полянский Л.Н.* ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет». - №2008110611/15 ; заявл. 19.03.08 ; опубл. 20.05.09, Бюл. № 14. – 5 с.
35. Пат. 105284 Российская Федерация, МПК С02F 1/46 (2006.01). Устройство для глубокого обескислороживания воды / *Полянский Л.Н.*, Горшков В.С., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А. ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет». - №2010147351/05 ; заявл. 19.11.10 ; опубл. 10.06.11, Бюл. № 16. – 7 с.
36. Пат. 134527 Российская Федерация, МПК С02F 9/04 (2006.01). Устройство для глубокого обескислороживания воды в замкнутой системе / *Полянский Л.Н.*, Хорольская С.В., Крысанов В.А., Вахнин Д.Д., Кравченко Т.А. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «ВГУ»). - №2013121189/05; заявл. 07.05.13 ; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. – 7 с.

Автор выражает благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета за проведение комплекса физических исследований.