ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

BTofunt-

Горшков Владислав Сергеевич

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

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

СОДЕРЖАНИЕ

введение	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Общая характеристика нанокомпозитов металл-полимер	10
1.2. Редокс-сорбция кислорода на нанокомпозитных материалах	12
1.3. Электровосстановление кислорода в водных растворах	15
1.4. Электровосстановление кислорода на компактных электродах	19
1.5. Электровосстановление кислорода на нанокомпозитных электродах	c
полимерной и углеродной матрицами	27
1.6. Методы обескислороживания воды	36
1.7. Заключение	43
Глава 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ СИСТЕМЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ	1
МЕТОДЫ	45
2.1. Химическое осаждение металлов (Ag, Cu)	45
2.2. Исследование свойств полученных композитов физическими метода	ами
	50
2.3. Методика определения истинной площади поверхности	
нанокомпозитов Ме/МФ-4СК/АУ	51
2.4. Электрохимические исследования нанокомпозитных электродов	52
2.5. Статистическая обработка результатов экспериментов	59
2.6. Выводы	60
Глава 3. КИНЕТИКА СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В РЕАКЦИИ	
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ	61
3.1. Химическое осаждение металлов в тонкопленочный композит МФ-	
4СК/АУ	61
3.2. Кинетика восстановления кислорода на композитах Ме/МФ-4СК/АУ	V 69
3.3. Выводы	80
Глава 4. КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА КИСЛОРОД	A
В НАНОКОМПОЗИТАХ	81

4.1. Химическое осаждение металлов в гранулированный макропорис	тый
ионообменник КУ-23	81
4.2. Влияние бифункциональной природы нанокомпозита на предельн	łЫЙ
диффузионный ток восстановления кислорода	88
4.3. Выводы	95
Глава 5. ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ КИСЛОРОДА	
ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ КАТОДНО-ПОЛЯРИЗУЕМОГО	
НАНОКОМПОЗИТА	96
5.1. Динамика редокс-сорбции кислорода на одноступенчатом катодн	0-
поляризуемом зернистом слое нанокомпозита	96
5.2. Динамика редокс-сорбции на ступенчато-поляризуемом зернисто	М
слое нанокомпозита	109
5.3. Практическое применение полученных результатов	117
5.4. Выводы	123
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

Основные задачи исследования:

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

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

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

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

Научная новизна работы.

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

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

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

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

Практическая значимость работы.

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

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

Научные положения, выносимые на защиту:

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

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

3. Редокс-сорбция кислорода на зернистом слое нанокомпозита Me(Ag, Cu)·КУ-23, поляризуемом током, близким к предельному диффузионному на

выходе из слоя, осложнена внутренними стадиями вследствие диффузионнокинетического контроля на основной части слоя.

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

Личный вклад автора.

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

Апробация работы. Результаты работы доложены на 35th, 36th, 38th, 39th и 40th International Conference "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes" (Краснодар-Туапсе, 2009, 2010, 2012, 2013, 2014), V и VI «Физико-химические Всероссийской конференции процессы В конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН (Воронеж – 2010, 2012), 61-st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry from Biology to Physics" (Nice, 2010), 9-th International Frumkin Symposium "Electrochemical Technologies and Materials for 21-st Century" (Москва, 2010), XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013).

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

Структура диссертационной работы.

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

Плановый характер работы.

Работа выполнена согласно тематическому плану Воронежского государственного университета «Исследование сорбционных и электрохимических процессов на границах раздела многокомпонентных органических и неорганических ионообменных, металл – полимерных, металл – оксидных и металлических систем с ионосодержащими растворами» в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер государственной регистрации 01201263906). Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 11-08-00174_a, 14-08-00610_a).

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе описаны известные данные литературы по реакции химического и электрохимического восстановления кислорода на наиболее распространенных электродах, таких как компактные металлы. Приведен анализ литературы, в которой описываются особенности протекания процесса на специфических электродах, таких как дисперсные наночастицы металлов в полимерных ионообменных и углеродных матрицах. Изучены и кратко охарактеризованы современные используемые и перспективные методы обескислороживания воды.

1.1. Общая характеристика нанокомпозитов металл-полимер

Будущий прогресс в области науки, технологии, медицины и других важнейших отраслей новейших для человека зависит ОТ создания наноструктурированных материалов, в которых размерность дисперсных частиц находится в области наномасштабов. Одним из ярких примеров служат композиты, состоящие из наночастиц металла, диспергированных по полимерной матрице. Эти материалы являются актуальными по причине их многофункциональности, сравнительной простоты синтеза и возможности последующей переработки [1-2]. Нанокомпозиты также имеют потенциал для крупномасштабного производства. Комбинирование свойств неорганических и полимерных компонентов позволяет получить требуемые функциональные материалы с новыми химическими, механическими, электронными И другими свойствами [3-5]. Небольшие изменения количества металла в нанокомпозите, а также размера и формы наночастиц приводит К существенным изменениям в электрических, оптических или иных свойствах материала [5].

Получение нанокомпозитов для исследований конкретных процессов необходимо проводить с тщательным контролем размера, формы и

количества диспергируемого металла. Одним из подходов для контроля размера и формы металлических наночастиц является упорядочивание наночастиц блок-сополимеризацией [6]. Большее распространение получил метод использования дендримеров [7]. Однако наиболее эффективным методом для контроля размера наночастиц является осаждение их в золи или цеолиты, где металл вводится в поры определенного размера [8]. Наночастицы обладают уникальными свойствами, которые отличаются от свойств объемных материалов вследствие проявления размерного эффекта.

Полимерные матрицы также считаются хорошими основами для осаждения в них наночастиц металлов, поскольку они обеспечивают дополнительные свойства, такие как термическая стабильность, растворимость и возможность переработки [9]. Для максимизации свойств требуется металл-полимер гомогенная нанокомпозитов дисперсия наночастиц металла в полимерной матрице. Это является ключевой задачей, поскольку наночастицы металлов легко агрегируют из-за наличия у них высокой поверхностной энергии [10]. Таким образом, при создании нанокомпозитов необходимо учитывать свойства полимерной матрицы, стабильность наночастиц и способы предотвращения их агрегации [11].

Получение нанокомпозитов выполняют с помощью разных подходов. В первоначальных подходах (ex-situ) полимеризацию органического мономера и образование наночастиц металлов проводили отдельно, после чего полимерную матрицу и наночастицы металлов физически смешивали с образованием нанокомпозитов металл-полимер. Такой метод приводил к отсутствию гомогенного распределения наночастиц металлов по полимерной матрице [12].

В настоящее время синтез (in-situ) основан на восстановлении ионов металлов, которые диспергированы в полимерных матрицах, или на проведении полимеризации мономеров с диспергированными в них металлическими наночастицами. Другим подходом in-situ метода является проведение одновременно процессов восстановления и полимеризации.

Получение высокоэффективных нанокомпозитов в значительной степени зависит от применения совокупности различных физических и химических методов. Равномерная дисперсия наночастиц металлов в матрице полимера может обеспечить изготовление материалов с улучшенными электрическими, каталитическими, магнитными, сенсорными и оптическими свойствами [13].

Использование полимеров в качестве матриц для наночастиц металлов позволяет использовать их как эффективные электрокатализаторы различных процессов [14]. Большой интерес такие системы вызывают в связи с проблемой создания новых типов электродов топливных элементов. Однако прежде чем перейти к рассмотрению закономерностей протекания реакции восстановления кислорода на нанокомпозитах, рассмотрим особенности редокс-сорбции кислорода нанокомпозитами без катодной поляризации, а затем особенности электровосстановления на компактных металлах.

1.2. Редокс-сорбция кислорода на нанокомпозитных материалах

Редокс-сорбция кислорода нанокомпозитными материалами включает в себя ряд последовательных стадий: перенос кислорода в растворе, адсорбцию кислорода на границе раздела фаз, транспорт в порах полимерной матрицы и собственно окислительно-восстановительную реакцию с металлом [15].

Избыточная энергия Гиббса ΔG нанокристаллического материала может быть оценена по разности потенциалов ΔE_r , возникающей между компактным и наноразмерным электродами [16]

$$-\Delta G = zF\Delta E_r,\tag{1.1}$$

где *z* – число электронов, участвующих в реакции восстановления металла.

Избыточная энергия Гиббса наноразмерных металлических частиц может включать несколько различных составляющих [17]

$$\Delta G = \Delta G_{GT} + \Delta G_S + \Delta G_{GW}, \qquad (1.2)$$

где ΔG_{GT} – избыточная поверхностная энергия Гиббса, ΔG_S – избыточная свободная энергия деформации, ΔG_{GW} – избыточная энергия, связанная с неоднородностью кристаллической поверхности.

Наиболее часто значимой является лишь избыточная поверхностная энергия ΔG_{GT} , которая определяется по уравнению Гиббса-Томсона

$$\Delta G_{GT} = \frac{\sigma g V_m}{r},\tag{1.3}$$

где σ – обратимая работа образования единицы поверхности металла; V_m – мольный объем металла, g – геометрический фактор, r – радиус кривизны поверхности.

Термодинамическая возможность восстановления кислорода нанокомпозитами металл-ионообменник определяется значением редокспотенциала [18]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \sum_i v_i \ln a_i + \frac{RT}{\overline{zF}} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \qquad (1.4)$$

где E_0 – потенциал НК, в котором окислена половина восстанавливающих групп; a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленного и восстановленного нанокомпозита (НК); a_i – активность компонентов во внешнем растворе; v_i – стехиометрические коэффициенты; \overline{z} – число электронов в редокс-процессе.

Рассмотрение кинетики редокс-сорбции кислорода на нанокомпозитах возможно выполнять исходя из различных предположений. К примеру, если предположить, что лимитирующей будет реакция окисления наночастиц металла в порах матрицы, то при мгновенном течении реакции процесс будет контролироваться диффузией кислорода из объема раствора к поверхности раздела фаз (внешнедифуузионная кинетика) или диффузией кислорода внутри полимерной матрицы (внутридиффузионная кинетика) [19]. Кинетика редокс-сорбции материалах своеобразна на таких весьма из-за необратимости поглощения кислорода нанокомпозитом, из-за чего активные группы в дальнейшем не участвуют ни в процессе многократного обмена, ни в переносе молекул окислителя.

Математическое редокс-сорбции описание кинетики с внутридиффузионным переносом реагента при мгновенной реакции С подвижным реакционным фронтом дано в ранних работах [20-21]. Однако такая модель применима только в простейших редокс-системах и не может описывать всего многообразия поведения нанокомпозитов, поэтому авторами [22-23] об выдвинуто предположение одновременном влиянии внутридиффузионных и внешнедиффузионных ограничений. В работах [20-21, 24-26] показано, что влияние химической реакции остается существенным даже в условиях лимитирования процесса диффузией, что также необходимо учитывать.

Особенности редокс-сорбции кислорода металлсодержащими НК заключаются в том, что реакция окисления наночастиц металла состоит из двух самостоятельных стадий переноса заряда, каждая из которых характеризуется собственным значением электродного потенциала. Состав продуктов окисления зависит от величины pH раствора и может быть определен по термодинамической диаграмме Пурбе для систем металл-вода [27]. Для кислых сред характерно образование растворимых продуктов окисления – катионов металла, а с повышением pH образуются твердофазные оксиды и гидроксиды.

Авторы [28-30] предложили модель, основанную на представлении о том, что процесс взаимодействия твердого пористого нанокомпозита, помещенного в жидкую фазу с окислителем, состоит из диффузии сорбата к активным центрам, которые могут быть наночастицами металла, с последующей стадийной окислительно-восстановительной реакцией. Модель также учитывает возможность последовательного окисления металла до оксидов с разной степенью окисления.

Стадийное окисление наночастиц металла в композитах может приводить к образованию устойчивых продуктов окисления, в результате чего в сорбенте могут одновременно образоваться функциональные центры различной природы активности по отношению к окислителю. Физикохимическая модель, описывающая макрокинетику процесса редокс-сорбции в таких условиях описана в [31-33]. В этой модели учитывается также образование устойчивого продукта в результате двухстадийного последовательного химического превращения материала нанокомпозита по схеме

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{Red} \xrightarrow{k_1} \mathbf{R} \cdot \mathbf{Ox}_1 \xrightarrow{k_2} \mathbf{R} \cdot \mathbf{Ox}_2. \tag{1.5}$$

В результате окисления дисперсных частиц металла в полимерных матрицах нанокомпозитов их размеры могут существенно уменьшаться из-за перехода в тот или иной продукт окисления. В связи с этим может происходить не только изменение площади реакционной поверхности, но и изменение скорости реакции [34]. Модель, учитывающая дисперсность распределенных по матрице частиц металла и их взаимодействие с окислителем, с некоторыми допущениями предложена в работах [35-36].

Электрохимические свойства нанокомпозитов также существенно зависят от поведения как металлического компонента, так и ионообменной матрицы. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению закономерностей протекания процессов электровосстановления кислорода на НК материалах, необходимо рассмотреть общий механизм протекания этой реакции. В настоящей работе исследовалась реакция электровосстановления на НК, содержащих наночастицы серебра и меди, поэтому ДЛЯ выявления размерного эффекта необходимо было рассмотреть поведение как компактных электродов из этих металлов, так и электродов, содержащих их наночастицы.

1.3. Электровосстановление кислорода в водных растворах

Реакция электровосстановления кислорода – одна из наиболее изучаемых в связи с её большой распространенностью и прикладным значением. Восстановление кислорода является важной электрохимической реакцией, которая применяется в топливных элементах [37-42] и

электрокатализе [41-43]. Эта реакция играет существенную роль в коррозии металлов [44-46]. Электрохимическое восстановление кислорода может служить потенциальным источником получения пероксида водорода [47-49].

В общем случае суммарный процесс электровосстановления можно записать следующими уравнениями [50-52]:

в кислых растворах $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_2$, (1.6) в щелочных растворах $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. (1.7)

Значение равновесного потенциала, рассчитанное термодинамическим путем относительно равновесного потенциала водородного электрода, составляет $E_{pagh} = 1.229$ В для кислого (pH 0) и $E_{pagh} = 0.401$ В для щелочного раствора (pH 14). Стоит отметить, что из-за особенностей протекания процесса, связанных с рядом причин, значение вычисленного равновесного потенциала на опыте не устанавливается.

На многих металлах при изучении реакции восстановления кислорода в качестве промежуточного продукта был обнаружен пероксид водорода, поэтому каждую из реакций (1.6) или (1.7) можно представить через две двухэлектронные стадии:

в кислых растворах
$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
, (1.8)

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \to 2H_2O_1$$
, (1.9)

в щелочных растворах $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + HO_2^-$, (1.10)

$$HO_{2}^{-}+H_{2}O+2e^{-} \rightarrow 3OH^{-}.$$
 (1.11)

Образующийся в промежуточной фазе пероксид водорода может также разлагаться каталитически под действием материала электрода:

$$2H_2O_2 \to O_2 + 2H_2O_2$$
, (1.12)

$$2\mathrm{HO}_{2}^{-} \rightarrow \mathrm{O}_{2} + 2\mathrm{OH}^{-}. \tag{1.13}$$

Возможен и другой путь общего процесса восстановления кислорода без образования пероксида:

$$O_2 \to 2O_{anc}, \tag{1.14}$$

$$O_{acc} + 2H^+ + 2e^- \to H_2O,$$
 (1.15)

$$O_{a,c} + H_2O + 2e^- \to 2OH^-.$$
 (1.16)

Определение истинного пути реакции часто связано с большими трудностями, поскольку появление пероксида водорода является четким доказательством пути процесса через стадии (1.8)-(1.9) в кислых или (1.10)-(1.11) в щелочных растворах, а отсутствие пероксида ещё не означает переход к пути процесса через стадии (1.14)-(1.15) или (1.14), (1.16).

Также необходимо учитывать возможность ступенчатого протекания каждой из двухэлектронных стадий и возможность параллельных реакций. Кроме того, определение механизма реакции электровосстановления кислорода осложняется условиями протекания процесса на различных металлах.

Согласно измерениям скорости восстановления кислорода при различных парциальных давлениях порядок реакции по кислороду равен единице. Это означает, что в медленной стадии участвуют молекулы, а не атомы кислорода. На ртутном электроде в области pH 2÷8 порядок реакции по катионам водорода равен нулю. Зависимость между потенциалом и логарифмом плотности тока линейна с коэффициентом наклона $\frac{2.3 \times 2RT}{E}$. В присутствии адсорбирующихся хлорид-анионов сильно волна восстановления кислорода смещается в отрицательную сторону. Эти данные объясняются, принимая, что медленной стадией является присоединение первого электрона к молекуле кислорода [51-53]:

$$O_2 + e^- \to O_2^-, \tag{1.17}$$

для которой

$$\vec{i} = F\vec{k} \left[O_2\right] \exp\left[-\frac{\alpha F(E-\psi_1)}{RT}\right],$$
(1.18)

где \vec{i} - скорость реакции, F – постоянная Фарадея, \vec{k} - константа скорости, [O₂] – равновесная концентрация молекулярного кислорода, α – коэффициент переноса заряда, E – потенциал электрода, ψ_1 – потенциал диффузной части

17

двойного электрического слоя, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – температура.

При *α* = 0.5 это согласуется с опытными данными. Дальнейшие обратимые стадии можно записать по схемам:

в кислых растворах
$$O_2^- + H^+ \longrightarrow HO_2$$
, (1.19)

$$HO_2 + e^- \longrightarrow HO_2^-,$$
 (1.20)

$$HO_{2}^{-}+H^{+} \longrightarrow H_{2}O_{2}. \tag{1.21}$$

в щелочных растворах
$$O_2^-+H_2O \longrightarrow HO_2^-+OH^-$$
, (1.22)

$$HO_{2}+e^{-} \longleftrightarrow HO_{2}^{-},$$

$$HO_{2}^{-}+H_{2}O \longleftrightarrow H_{2}O_{2}+OH^{-}.$$
 (1.23)

Медленной стадией восстановления пероксида водорода до воды является стадия присоединения первого электрона к молекуле H₂O₂:

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}^{+}e^{-} \to \mathrm{HO}^{\bullet} + \mathrm{OH}^{-}, \qquad (1.24)$$

которой отвечает кинетическое уравнение

$$\vec{i} = Fk_2 \left[H_2 O_2 \right] \exp\left[-\frac{\alpha F \left(E - \psi_1 \right)}{RT} \right], \qquad (1.25)$$

где $\alpha = 0.25$.

Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на вращающихся электродах из благородных металлов характеризуются наличием только одной волны [54]. Общую схему возможных путей процессов можно представить следующим рисунком:



Рис. 1.1. Возможные пути электровосстановления кислорода на благородных металлах [54]: k_i – константы скорости, diff – диффузия, ads – адсорбированные продукты.

При выяснении механизма электровосстановления кислорода на благородных металлах необходимо учитывать все возможные пути этой реакции (рис. 1.1).

Существенный прогресс В выяснении электромеханизма восстановления кислорода на платиновых металлах, серебре и никеле благодаря оказался возможным применению метода вращающегося дискового электрода с кольцом, который позволяет рассчитать константы скорости и определить парциальные токи отдельных реакций суммарного процесса [52].

1.4. Электровосстановление кислорода на компактных электродах

1.4.1. Электровосстановление кислорода на компактном серебре

Активные исследования реакции восстановления кислорода на серебряном электроде проводились в 50-60х годах ХХ века [51, 55-58]. Сивер [55], И Кабанов исследуя реакцию восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде, показывали в своей работе, что величина предельного тока зависит от состояния поверхности серебряного электрода. Авторами обнаружено, что на окисленной поверхности электрода кислород восстанавливается до пероксида водорода, а на частично восстановленной поверхности серебряного электрода восстановление происходит одновременно и до пероксида, и до воды.

Красильщиков [56] обнаруживает тафелевские наклоны равные 0.112÷0.132 В в кислых и нейтральных средах, а также 0.040÷0.074 В в целочных. Исходя из этого он делает вывод, что в нейтральных и кислых растворах коэффициент наклона поляризационных кривых весьма близок к $\frac{2.3 \times 2RT}{F}$. Такой же наклон для кислых и нейтральных сред в своей работе находит и Бьянчи [57]. Согласно [58] при небольших плотностях тока восстановлению подвергается кислород, адсорбированный в форме молекул,

а при больших плотностях тока – адсорбированный в форме атомов. Наличие на поверхности серебряного электрода адсорбированного кислорода как в молекулярной, так и в атомарной форме подтверждают и авторы [59], проводя исследования методом вторичной ионной эмиссии.

Багоцкий [51] говорит о наличии двух различных механизмов реакции электровосстановления кислорода на серебре. Автор приводит свидетельства того, что кинетика реакции зависит от состояния поверхности электрода, а также от его предварительной активации и наличия на нем оксидов или хемосорбированного кислорода. К подобным выводам приходят и зарубежные авторы [60].

Анализируя термодинамические данные для серебра и его соединений, авторы [61] составили диаграмму потенциал E – водородный показатель pH, на основании которой сделали общие выводы об электрохимическом поведении серебра. Показано, что в щелочных растворах коррозия серебра не происходит. На основаниях термодинамических представлений показано, что при реакции с кислородом металлическое серебро должно окисляться с образованием катиона Ag⁺, что, однако, не происходит в заметных количествах вследствие высокого перенапряжения реакции восстановления Подобные серебре [62]. кислорода на исследования выполнены И современными авторами [63].

Установление всех возможных вариантов промежуточных стадий реакции восстановления кислорода на серебре уже долгие годы обсуждается в литературе. Детальная модель была представлена в [64], подтверждения для основных этапов которой были получены методом вращающегося дискового электрода.

В работе [65] приведены данные циклической вольтамперометрии и спектроскопии комбинационного рассеивания. По данным этой работы происходит превращение гидроксил-аниона в атомарный кислород, адсорбированный на поверхности серебра, который затем диффундирует в объем электрода согласно схемам:

$$OH^{-} \longrightarrow OH_{anc} + e^{-},$$
 (1.26)

21

$$OH_{aac} + OH^{-} \longrightarrow O_{aac} + H_2O + e^{-},$$
 (1.27)

$$O_{a,c} \longrightarrow O_{BHYTP}$$
. (1.28)

В работе [66] авторы показывают, что на монокристалле Ag(111) в 0.1 М растворе КОН реакция электровосстановления кислорода проходит по четырехэлектронному механизму с очень малым образованием пероксида, в то время как в 0.1 М растворе HClO₄ при малом перенапряжении процесс идет только по двухэлектронному механизму.

Детальную модель, основанную на данных литературы, а также собственными подтвержденную результатами циклической вольтамперометрии спектроскопии электрохимического И импеданса приводят и авторы [67]. Восстановление кислорода в щелочной среде проходило по двухэлектронному механизму. При малой развертке потенциала главной реакцией было каталитическое разложение пероксида, а при высоких скоростях развертки преобладал процесс его электрохимического восстановления.

1.4.2. Электровосстановление кислорода на компактной меди

Одной из первых работ по изучению реакции электровосстановления кислорода на меди была [62], в которой автор пишет о четырехэлектронном механизме процесса. В насыщенном кислородом электролите процесс восстановления кислорода происходит на поверхности электрода, свободном от оксидов. Окисление меди в таком электролите приводит к полному покрытию поверхности электрода слоем оксидов меди Cu₂O/CuO [68]. Похожие данные были получены и в работе [69], где изучался процесс электровосстановления кислорода на меди в разбавленном растворе серной кислоты. Авторы пишут об образовании на поверхности электрода ингибирующей пленки, состоящей из продуктов процесса восстановления кислорода. Такая пленка также может содержать адсорбированные сульфат-

ионы. Авторы работы [70], исследуя поведение поликристаллической меди в боратном буфере, делают уточнение, что образование поверхностных оксидов происходит в процессе восстановления кислорода на предварительно восстановленной меди. Появление оксидной пары Cu₂O/CuO вносит изменение в последовательность протекания реакции.

Исследования, проведенные на медном вращающемся дисковом электроде в растворах соляной кислоты и хлорида натрия, описанные в работе [71], указывают на кинетический контроль протекания катодного процесса.

Скорость восстановления кислорода в нейтральных и слабощелочных растворах по данным, полученным Кингом [72], зависит от природы пленки, сформированной на электроде. В насыщенном кислородом растворе каталитическая пленка по всей видимости содержит адсорбированный Cu(OH)_{адс} и/или субмонослой Cu₂O. На катодной вольтамперной кривой образуется пик, соответствующий потенциалу образования пленки. Измерения, выполненные с помощью индикаторного кольца, показывают, что pH приэлектродного слоя возрастает до 10. Развивая свою теорию, Кинг [73] приводит два типичных состояния S_A и S_B поверхности меди, для которых скорость реакции восстановления кислорода различна:

Здесь участки поверхности S_A являются менее каталитически активными, чем участки S_B . Восстановление кислорода на участках S_A проходит без изменения степени окисления Cu^0 . Восстановление кислорода проходит через промежуточный адсорбированный ион $HO_{2(a,c)}^{-}$, однако восстанавливается раньше десорбции в объем. Более каталитически активные S_B участки Cu(I) стабилизированы адсорбированными гидроксид-ионами или

субмонослоем Cu₂O. Восстановление кислорода происходит с помощью электронного переноса между участками Cu(0)/Cu(I) и адсорбированной формой кислорода. В отличие от участков S_A , скорость восстановления промежуточного адсорбированного пероксида несильно превышает скорость десорбции и часть пероксида попадает в раствор. Наличие пероксида было экспериментально доказано в работе [74], где проводили циклирование медного электрода в нейтральном буферном растворе между состояниями Cu(0)/Cu(II).

Авторы [75], проводя анализ кинетических параметров реакции восстановления кислорода на вращающемся дисковом монокристаллическом медном электроде с кольцом, делают вывод о сильной зависимости механизма реакции от природы адсорбатов. Они обнаружили, что в присутствии окисленных форм на поверхности медного электрода порядок реакции по кислороду равен 0.5, в то время как в присутствии сульфатаниона порядок реакции становится равен 1. Непрерывное растворение адсорбированных сульфат-анионов, наблюдаемое при высоких перенапряжениях на медном электроде, провоцирует двухэлектронный механизм с образованием пероксида. В зависимости от состава раствора, суммарное число электронов, участвующих в реакции, составляет 3.2÷3.9. Тафелевские участки характеризуются двумя наклонами со значениями 0.036 В и 0.125 В, либо одним наклоном величиной 0.122 В [75]. Тафелевские наклоны, найденные в работе [76], изменяются в диапазоне 0.085÷0.240 В в зависимости от состава и рН среды.

В работе [77] исследовалось восстановление кислорода в 0.5 М растворе H_2SO_4 без перемешивания. На катодной поляризационной кривой было найдено три различных области, что подтверждено спектроскопией электрохимического импеданса, включающие в себя область предельного тока с транспортом четырех электронов, контролируемую диффузией; смешанную кинетически-диффузионную область с дополнительным транспортом двух электронов из-за адсорбции анионов; а также область

«горки», связанной с одновременным протеканием электрохимической и химической реакции. Этими же авторами показано, что изменение размера медного электрода не изменяет описанную в [77] форму катодной кривой, однако может влиять на механизм реакции восстановления кислорода в смешанной кинетически-диффузионной области [78].

1.4.3. Электровосстановление кислорода на компактном углеродном электроде

Авторами работы [79] было показано, что ион пероксида HO₂⁻ является промежуточным соединением в реакции восстановления кислорода на углероде в щелочной среде по двухэлектронному механизму реакции

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + HO^-.$$
(1.31)

Углеродные материалы, обладающие высокой площадью поверхности, используются для катодов в топливных элементах при отсутствии катализаторов, разлагающих пероксид водорода. Такие электроды обратимы по отношению к паре кислород-пероксид водорода [79]. В работе [80] показано, что во время процесса электровосстановления кислорода на материалах O-Oпористых углеродных СВЯЗЬ не разрывается, а модифицируется, то есть оба атома кислорода в ионе НО⁻ происходят из одной молекулы О₂. Кинетика процесса электровосстановления кислорода до пероксида водорода в щелочных растворах на электродах из углерода и графита была тщательно исследована в работе [81]. Авторы указывают на затруднение интерпретации получаемых данных из-за осложнений, связанных с массопереносом в пористых электродах и падением напряжения на них.

В ранних работах Тарасевича [82-83] показывается, что процесс восстановления кислорода в щелочных средах на пирографите протекает в две стадии:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2O_2,$$
 (1.32)

$$H_2O_2 + 2e^- \to 2OH^-.$$
 (1.33)

Порядок реакции восстановления кислорода близок к 1. Проведенные эксперименты по влиянию концентрации щелочи показали, что с ростом концентрации щелочи константа скорости стадии (1.32) возрастает, стадии вследствие увеличения адсорбции (1.33)уменьшается, a кислорода увеличивается скорость восстановления кислорода [83]. Аналогичные результаты были получены при исследованиях на вращающем дисковом электроде из пирографита в кислой среде и на вращающем дисковом электроде из стеклоуглерода в щелочной среде [84]. Авторы подчеркивают, что и в кислой, и в щелочной средах имеются области потенциалов, в которых пероксид водорода является стабильным продуктом реакции. Реакция электровосстановления кислорода на пирографите в кислой среде протекает по уравнениям:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O_2,$$
 (1.34)

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \to 2H_2O.$$
 (1.35)

Замедленной стадией на электродах из пирографита во всем диапазоне рН является присоединение первого электрона к адсорбированной молекуле кислорода по уравнению (1.12) [85]. Аналогичное поведение проявляется в реакции электровосстановления кислорода на электроде из сажи в диапазонах pH от 0.3 до 14 [86].

Авторы всех вышеперечисленных работ, проводя исследования реакции электровосстановления кислорода на гладких углеродных материалах или дисперсных с закрытыми внутренними порами, получали только один тафелевский наклон $\sim \frac{2.3 \times 2RT}{F}$.

Тарасевич и соавторы в работе [87], исследуя кислородную реакцию на активных углях в условиях равнодоступности их внутренней поверхности, нашли, что в широком диапазоне pH (0.3÷14) поляризационные кривые имеют два тафелевских наклона: $b_1 = \frac{2.3RT}{F}$ при $E \ge 0.75\div0.80$ В и $b_2 = \frac{2.3\times2RT}{F}$ при E < 0.75 В. Кроме того, для активных углей характерна зависимость кинетики от pH раствора, что проявляется в параллельном сдвиге обоих

тафелевских наклонов b_1 и b_2 . Порядок реакции по ионам водорода в области наклона b_1 равен 0.9, а в области наклона b_2 составляет 0.2÷0.4 [87]. Авторы связывают такое поведение активных углей с присутствием на их поверхности определенных форм оксидов. В работах [88-89] показано поверхности структуры влияние состояния И угля на его электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода. В зависимости от соотношения различных типов функциональных групп при неизменной структуре угля его активность может отличаться в 1.5÷3 раза [88]. Однако изменение структуры угля может менять активность до одногодвух порядков [89].

Общая схема восстановления кислорода на пирографите и схожих с ним по кинетическим параметрам электродах описывается уравнениями [90-91]:

 $O_{2auc} + e^- \rightarrow O_{2auc}^-$

$$O_2 \to O_{2ac}, \tag{1.36}$$

$$O_{2 a a c}^{-} + H^{+} \rightarrow HO_{2},$$

$$(O_{2}^{-} + H_{2}O \rightarrow HO_{2} + OH^{-})$$
(1.37)

$$\mathrm{HO}_{2} + e^{-} \to \mathrm{HO}_{2}^{-}, \qquad (1.38)$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{HO}_{2}^{*} + \mathrm{H}^{+} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}, \\ (\mathrm{HO}_{2}^{*} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}\mathrm{H}^{*}). \end{array}$$
(1.39)

Для активных углей объяснение наличия двух тафелевских наклонов, а также ускорения реакции при уменьшении pH раствора было выполнено дополнением более общей схемы процесса [92], которая учитывает возможность появления обратимой стадии протонирования адсорбированной молекулы кислорода, предшествующей стадии переноса электрона. В таком случае на активных углях схема электровосстановления кислорода выглядит следующим образом [91]:



Такая адсорбированная молекула должна иметь существенную локализацию на ней отрицательного заряда [91]. Появление этой стадии должно способствовать и появлению второго пути процесса, идущего напрямую до воды без образования пероксида водорода [91].

1.5. Электровосстановление кислорода на нанокомпозитных электродах с полимерной и углеродной матрицами

Особый интерес вызывает изучение процесса электровосстановления кислорода на композитных электродах, представляющих собой полимерные, углеродные или смешанного состава матрицы с осажденными наночастицами металлов, поскольку такие системы могут использоваться в качестве электродов топливных элементов [93] и сорбционно-мембранных электролизёров [94], а также использоваться в промышленности для получения пероксида водорода [95] и в других электрокаталитических процессах [96].

Большое распространение получили катализаторы на основе наночастиц платины, осажденных на углеродную матрицу, активно применяющиеся в топливных элементах [97-101]. Ранние исследования были связаны с изучением влияния размера наночастиц платины на скорость реакции электровосстановления кислорода [98] в модели плоской и Было плотноупакованной подложки углерода. обнаружено, что с

уменьшением размера частиц уменьшается удельная активность и возрастает тафелевский наклон. Кроме того, авторы [98] предполагают, что с уменьшением размера частиц платины усиливается взаимосвязь между адсорбцией кислорода и кристаллической ориентацией атомов.

В [99] авторы исследовали влияние размерного эффекта в реакции электровосстановления кислорода на примере наночастиц платины разного размера, осажденных на сажу. Выяснилось, что уменьшение размера наночастиц металла приводит к незначительной потере каталитической активности. Выполненные исследования показали, что двухэлектронный путь реакции на саже практически не реализуется в случае осажденной платины. Авторы сделали предположение, что скорость реакции электровосстановления кислорода преимущественно определяется высокой активностью осажденных наночастиц платины.

В [100] в качестве углеродной матрицы для осаждения платины использовали различные типы технического углерода и ацетиленовой углеродной обладающие большой поверхности. сажи, площадью Восстановление кислорода на таких каталитических чернилах [100] подобно процессу на гладком платиновом электроде. Кроме того, не наблюдалось влияния от типа используемого углерода. Активность восстановления кислорода не зависела от массовой доли платины при малых токах, однако при больших токах активность понижалась с увеличением доли металла. Авторы предполагают, что ограничения, связанные с массопереносом, отвечают за различное влияние осажденной платины на массовую активность при низких и высоких токах. Отмечается также, что такой метод исследования катализаторов в виде каталитических чернил обладает хорошей удобством воспроизводимостью исследования И ДЛЯ дисперсных катализаторов.

Работы [101-102] посвящены проблеме создания бинарных катализаторов типа Pt-Me/C для применения их как в качестве катодов [101], так и анодов [102] топливных элементов, поскольку такие материалы имеют

пониженное содержание платины и демонстрируют высокую эффективность в целевых процессах. Катализаторы для электрохимического восстановления кислорода, полученные методом жидкофазного синтеза [101], имеют средний размер наночастиц порядка 3 нм. Показано, что в ряду Pt/C < Pt₃Ni/C < Pt₂Co/C возрастает как удельная площадь поверхности платины, так и удельная активность катализаторов. При этом на бинарных композитах обнаружено сохранение механизма процесса с лимитирующей стадией переноса первого электрона, что присуще компактной платине [101]. Pt/C Pt-Ni/C. Катализаторы И полученные электрохимическим диспергированием [102], имеют средний размер наночастиц порядка 8-10 нм и обладают высокой электрокаталитической активностью в анодных процессах. Топливные элементы с анодами на основе таких материалов демонстрируют чуть меньшую мощность по сравнению с коммерческими катализаторами, однако обладают более высокой устойчивостью К деградации в процессе эксплуатации [102].

В работах Шмидта [103] рассматривается реакция электровосстановления кислорода на наночастицах платины, осажденных на большой удельной площадью углерод, обладающий поверхности, В анионов. Скорость реакции присутствии различных восстановления кислорода снижается в порядке $ClO_4^- > HSO_4^- > Cl^-$ из-за увеличения адсорбционной прочности связи анионов [103].

В литературе последних лет основной акцент ставится на использование новых типов углеродных материалов [104] и модификацию [105-106]. [104] типичных углеродных носителей Авторы работы исследовали кинетику электровосстановления кислорода на наночастицах осажденных на предварительно очищенные одностенные и платины, многостенные углеродные нанотрубки. Такие катализаторы характеризуются хорошим распределением наночастиц металла по поверхности углеродной подложки и показывают сравнительно высокую электрокаталитическую активность в четырехэлектронной реакции восстановления кислорода до

воды. В работе [105] в качестве углеродной подложки использовалась сажа, модифицированная парогазовым травлением. Каталитические свойства таких катализаторов были лучше, чем у катализаторов с использованием немодифицированной сажи. Массовая активность платиновых катализаторов после одного часа травления была выше чем у катализаторов, не подвергшихся травлению, при использовании как модифицированной, так и немодифицированной сажи, за счет увеличения электрохимически активной площади поверхности катализатора.

В работе [106] исследовалось влияние структуры пор в мезопористом углеродном материале на активность платиновых наночастиц в реакции электровосстановления кислорода. Оказалось, что платиновые наночастицы, нанесенные на мезопористый углеродный материал с неупорядоченной структурой пор, обладали самой высокой характеристической активностью по отношению к исследуемой реакции. Авторы делают вывод о возможности повышения активности наночастиц металла по отношению к реакции электровосстановления кислорода за счет изменения структуры пор мезопористого углеродного материала.

Улучшить каталитические свойства электродов на основе осажденных наночастиц металлов возможно можно путем введения их в основу, содержащую полимерную электропроводную матрицу, в качестве которой использован политиофен [107], полипиррол [108, быть 109], может [110, 111]. Особую полианилин распространенность получили перфторированные сульфокатионообменные полимерные материалы типа Nafion [112-114]. Такие мембраны имеют высокую химическую стойкость и механическую прочность, а также их отличает высокая протонная проводимость в широком интервале температур [115-116]. Катализаторы на основе полимерных матриц характеризуются хорошей дисперсией наночастиц металла и уменьшением его склонности к деградации. Кроме того, введение в полимерную основу углеродного наполнителя позволяет снизить количество осаждаемого благородного металла. Однако при жестких условиях работы углеродный наполнитель корродирует, что приводит к агломерации наночастиц металла и ухудшению каталитических свойств электрода [117-119]. Часть наночастиц металла также может быть заблокирована в порах углеродного наполнителя, что приводит к отсутствию трехфазной границы, отвечающей за эффективность катализатора [119-120]. Решить эту проблему может использование наполнителя на основе углеродных нанотрубок, которые не имеют глубоких пор, но обладают высокой электропроводностью, химической стабильностью и механической прочностью [121-122].

Авторы [123] получили катализатор, содержащий наночастицы платины, осажденные на углеродные нанотрубки, диспергированные в перфторированную ионообменную мембрану Nafion. За счет применения протонпроводящей мембраны на поверхности образуется платины расширенная трехфазная граница, что повышает электрокаталитическую активность. Полимерная матрица выступает в роли связующего, усиливая взаимодействие металла с подложкой, и в качестве его стабилизатора, что повышает срок службы катализатора. В результате этого, наночастицы платины хорошо диспергируются по инертной поверхности углеродных нанотрубок. Полученный катализатор проявляет высокую электрокаталитическую активность и электрохимическую стабильность [123].

Благородные металлы, часто применяемые как катализаторы реакции электровосстановления кислорода в современных топливных элементах, являются дорогостоящими, поэтому ведутся работы по созданию новых композитных электродных материалов, использующих в своей основе металлов. Большое распространение наночастицы иных В качестве альтернативного металла-катализатора реакции электровосстановления молекулярного кислорода получило серебро [124-130]. Авторы [124] рассматривали влияние размерного эффекта на механизм исследуемого процесса на серебряных нанокластерах. Экспериментальные результаты показали, что восстановление кислорода является структурночувствительной реакцией для частиц серебра малых размеров. Нанокластеры меньшего размера продемонстрировали более высокую каталитическую активность в отношении кислорода.

В работе [125] была изучена кинетика реакции электровосстановления молекулярного кислорода на композите Ag/C и Pt/C с одинаковой массовой загрузкой металлов. Металлы были осаждены на сажу, диспергированную в ионообменную мембрану Nafion. Для серебросодержащего катализатора был обнаружен механизм реакции близкий к четырехэлектронному, характерному для платинового катализатора. Тафелевские наклоны и плотности тока внутренней диффузии, найденные для каждого катализатора, имели один порядок. Однако плотность тока обмена, которая используется для оценки каталитической активности, была в 10 раз выше для Pt/C катализатора по сравнению с Ag/C катализатором. Несмотря на это авторы [126] делают вывод, что исходя из соотношения цена/производительность, использование топливных элементов с серебряным катализатором щелочных на анионообменной мембране может показывать лучшую производительность, чем использование топливных элементов с платиновым катализатором на протонпроводящей мембране.

В литературе последних лет описываются композиты наночастиц серебра с углеродом различной модификации в щелочных растворах. Так, в работе [127] путем напыления наночастиц серебра на многостенные углеродные нанотрубки был получен катализатор, проявляющий высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода. Механизм реакции на таком композите близок к четырехэлектронному, а удельная активность реакции отвечает протеканию процесса на объемном серебре. Авторы [128] получили композит серебряных наночастиц на многостенных углеродных нанотрубках методом «выращивания на месте». Приготовленный катализатор также демонстрировал высокую электрокаталитическую активность в отношении реакции восстановления кислорода, проходящей преимущественно по четырехэлектронному механизму в области предельного диффузионного тока, что схоже с кинетикой процесса на коммерческом Pt/C катализаторе. На нанодисперсном серебре может происходить разложение или дальнейшее восстановление пероксида водорода, который формируется на поверхности многостенных углеродных нанотрубок [128]. Высокая каталитическая активность и близкий четырехэлектронному механизм электровосстановления кислорода в к щелочных растворах был также найден и на композитах наночастиц серебра, осажденных на восстановленном оксиде графена [129] или саже [130]. Во всех случаях был получен катализатор с малым размером наночастиц и хорошей дисперсией металла. Однако при модифицировании углей следует правильно оценивать количество вводимого металла и тщательно подбирать условия, от которых зависит размер получаемых наночастиц, поскольку по [131]. нанесение серебра может приводить некоторому данным к уменьшению суммарного объема пор. Несомненным такой плюсом модификации является повышение гидрофильности угля [131].

Материалы на основе наночастиц меди и её производных используют в качестве катализаторов реакции электровосстановления кислорода В нейтральных и щелочных растворах [132-134]. В работе [132] медные наночастицы были электроосаждены в пленку мембраны Nafion, нанесенную на поверхность стеклоуглеродного электрода. По сравнению с чистым стеклоуглеродным электродом И нанесенными на его поверхность наночастицами меди катализатор на основе мембраны показывает лучшую электрокаталитическую активность и стабильность в реакции восстановления Процесс происходит преимущественно кислорода. через две двухэлектронные реакции. Авторы [133] использовали оксид меди (I), осажденный на восстановленном оксиде графена. Такой композит обладает высокой электропроводностью, обусловленной двумерной сетью углеродных атомов графена с sp^2 гибридизацией и хорошей активностью в отношении кислорода, за счет способности оксида меди (I) окисляться до оксида меди (II).

Полученный катализатор демонстрирует высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода и может быть использован как катод в щелочных топливных элементах. В работе [134] в качестве катализатора реакции электровосстановления кислорода был использован фталоцианин меди, полученный на поверхности сажи методом пропитки растворителем в сочетании с высокотемпературной обработкой. Повышение температуры синтеза катализатора оказалось определяющим фактором в формировании осажденных частиц разного размера, а также значительно повлияло на кинетику реакции восстановления кислорода, что проявилось в увеличении числа электронов до 3.6. Кинетическая плотность тока, отвечающая за катализ исследуемой реакции, может быть значительно увеличена за счет большей загрузки катализатора. Такой композит может быть эффективной заменой платины в катодах щелочных топливных элементов.

Большую распространенность среди электродных материалов для восстановления кислорода получили системы на основе наночастиц серебра или меди, осажденных в гранулированную ионообменную матрицу [94]. Такие высокоемкие ПО металлу нанокомпозиты обладают высокой электропроводностью и электрохимической активностью, что позволяет использовать их в процессе обескислороживания воды, протекание которого окислению сводится к химическому нанокомпозита кислородом И последующим восстановлением продуктов окисления электрическим током [135]. Возможно также восстановление кислорода непосредственно электрическим током на поверхности насыпного катода [136]. Поскольку в через зернистый слой, растворе, протекающем существует градиент подбор концентрации кислорода, важным становится правильный расположения и формы токоподвода к насыпному слою нанокомпозита [137]. Лучше всего себя зарекомендовал токоподвод, проходящий по всей длине слоя нанокомпозита. Однако в таком случае электрическое поле будет распределяться по всей высоте зернистого слоя равномерно, что приведет к

выделению водорода на участках слоя, через которые протекает раствор с пониженной концентрацией кислорода. Обойти ограничение, связанное с различным содержанием кислорода по высоте слоя НК, можно путем деления всего насыпного слоя на малые по своей величине независимые участки, поляризуемые собственным током. Простейшая математическая модель такого деления была предложена в [138]. Динамика восстановления кислорода из проточного водного раствора сульфата натрия на катодно поляризованном нанокомпозита зернистом слое меди С сульфокатионообменником КУ-23 была изучена в [139]. Обнаружено, что общий ток, подаваемый на реактор, с течением времени перераспределяется между отдельными ступенями зернистого слоя, причем ЭТО перераспределение близко к распределению предельного диффузионного тока по кислороду по высоте зернистого слоя. Со временем система достигает стационарного состояния, при котором наблюдается постоянное значение максимума поляризующего тока и степени восстановления кислорода. Кинетика восстановления кислорода на единичном зерне нанокомпозита меди с сульфокатионообменником КУ-23 была исследована в работе [140], где было подтверждено, что процесс лимитируется внешней диффузией кислорода к поверхности гранулы и реакция протекает главным образом на поверхности и в приповерхностном слое зерна нанокомпозита. Исследования, проведенные как на целом зерне, так и на его срезе, показали, что активным в реакции электровосстановления кислорода является лишь приповерхностная часть зерна нанокомпозита.

В присутствии кислорода в кислых средах на серебре и меди при катодной поляризации наблюдается «аномальное» растворение металлов, не смотря на то, что их стандартные равновесные потенциалы заметно положительнее катодных. Механизм этого явления был подробно изучен в работах [141-142]. Авторы делают выводы, что растворение серебра и меди при катодной поляризации определяется сопряженными электрохимическими процессами, состоящими из катодного восстановления кислородсодержащих окислителей реакции ионизации И металла, осложненными восстановлением окисленного металла со смешанной кинетикой, в которой основной лимитирующей стадией является внешняя диффузия кислорода К поверхности электрода. Экспериментально определенная скорость растворения меди при катодной поляризации в 1 М HCl с добавкой H₂O₂ при равных стационарных условиях на два порядка выше скорости растворения серебра [142].

1.6. Методы обескислороживания воды

В настоящее время известны и находят применение различные способы удаления растворенного кислорода из воды и водных растворов. В целом все эти методы можно разделить на три основные категории – физические, химические и электрохимические, а также различные комбинации из методов. Приведем их краткую характеристику и остановимся подробнее на электрохимических методах обескислороживания.

1.6.1. Физические методы

Термическая деаэрация традиционным безреагентным является методом удаления кислорода из воды, основанным на сочетании процессов теплообмена и массообмена. При подогреве воды до температуры насыщения парциальное давление удаляемого газа над жидкостью снижается и растворимость его согласно закону Генри также падает [143]. Термическую деаэрацию проводят в кипящей воде при атмосферном давлении, либо в вакууме. Обескислороживание при атмосферном давлении с нагревом до температуры кипения имеет смысл, если вода попадает в паровой котел [144], в таком случае потери энергии минимальны. Термическую деаэрацию также возможно проводить путем подачи нагретой воды под высоким давлением [145]. Вакуумные деаэраторы применяют В случаях необходимости получения обескислороженной воды с температурой 30-75°С [146]. Предусмотрена возможность повторной деаэрации воды [147]. В
публикациях [148] исследуются последних системы, содержащие половолоконные мембраны для удаления растворенного кислорода с помощью вакуумного процесса дегазации. Исследуется возможность ультразвукового повышения степени обескислороживания для систем на основе половолоконных мембран [149]. Ограничения связаны с разрушением мембран.

Методы газовой деаэрации основаны на том же принципе влияния разности концентраций. В качестве рабочего газа обычно используется обескислороженный воздух, который пропускается через специальный инжектор, заполненный водой. Благодаря пробулькиванию сухого газа в несколько раз увеличивается площадь соприкосновения фаз и таким образом интенсифицируется процесс удаления кислорода из воды [150]. В качестве рабочего газа возможно использование азота [151]. Пропусканием азота через воду можно уменьшить содержание кислорода в воде до уровня менее 7 ppb [152].

Основным достоинством всех вышеперечисленных деаэраторов является глубина обескислороживания, однако главным недостатком являются дороговизна и крупные габариты оборудования.

1.6.2. Химические методы

Химические методы обескислороживания широко распространены. Применяют добавление в воду компонентов, активно вступающих в реакцию с растворенным кислородом. Чаще всего используют гидрохинон [153], сульфит натрия [154], различные соли кето-глюконовый кислоты [155], гетероциклы с N-N связями в кольце и с отдельной аминогруппой [156]. Недостатки этих методов заключаются в проблемах очистки воды от следов восстанавливающего агента и дороговизне компонентов.

Существует метод удаления кислорода путём фильтрации воды через высокоосновный гелевый ионообменник в SO₃-форме [157], или через мезопористые частицы активированного угля [158]. Недостатки этих методов

проявляются в габаритах установок и низкой степени обескислороживания, а также в необходимости замены фильтров.

Лучшим обескислороживающим реагентом является гидразин [159]. Реакция гидразина с кислородом протекает значительно быстрее, чем с другими реагентами. Кроме того, гидразинная обработка воды может комбинированно применяться совместно с пропусканием воды через фильтры из активного угля [160], или вместе с восстановлением кислорода на платиновых и палладиевых катализаторах [161]. Однако главный недостаток всех этих методов заключается в проблеме очистки воды от остатков гидразина, поскольку гидразин является сильным восстановителем и крайне ядовитым веществом. Кроме того, существует проблема защиты обслуживающего персонала от вредного воздействия гидразина на организм человека.

Широко распространены методы каталитического химического обескислороживания. Так, кислород удаляют пропусканием воды через углеродные сита, модифицированные медью [162]. Популярностью растворенного пользуются методы удаления кислорода путем каталитической реакции с водородом в половолоконных мембранных реакторах [163-166] или активных углях [167-168], модифицированных благородными металлами, такими, как платина или палладий. Экзотический метод био-обескислороживания воды с использованием глюкозооксидазы, иммобилизированной в мезопористом MnO₂, описан в [169].

Каталитическое обескислороживание позволяет достигать низкого содержания кислорода. Существенным недостатком этого метода является дороговизна используемых благородных металлов.

Большое распространение получили методы химического удаления растворенного кислорода с помощью металл-ионообменников [170]. В качестве активного вещества используются медьсодержащие ионообменники [171-172]. Известен метод с использованием железогидрозакисных электроноионообменников [173]. У всех этих методов недостатком является необходимость периодической регенерации фильтров или их замена.

1.6.3. Электрохимические методы

К настоящему времени создано уже довольно большое количество методов электрохимического удаления растворенного кислорода из воды.

В [174] описывается метод удаления кислорода водородом, выделяющимся на катоде при заданных плотностях тока. Диафрагменный электролизер содержит катод и анод, выполненные в форме дисков из нержавеющей стали. Анод изолируется от основного объема жидкости фторопластовой пластиной с высверленными в ней отверстиями малого диаметра, через которые осуществляется электрический контакт, но не происходит попадание выделяющегося кислорода из анодного пространства в обескислороженную воду. Недостатком этого метода можно отметить низкий уровень удаления кислорода.

[175] Метод, описываемый заключается процессе В В обескислороживания воды при пропускании её через твердый ионообменный Насыпной катод состоит электролит. ИЗ активированного УГЛЯ, промотированного серебром или шпинелями кобальта. Анод промотирован платиново-рутениевым катализатором. Поляризацию катодного отделения ведут таким образом, чтобы избежать разложения воды. Отделения перфторированной ионообменной мембраной MΦ-4. разделены Недостатками этого метода также является сравнительно низкий уровень обескислороживания благородных воды И дороговизна металлов, используемых для промотирования анода.

В [176] обескислороживание ведут пропусканием воды через колонну, загруженную электроноионообменником, в качестве которого используют карбоцепное полиакрилнитрильное волокно в виде нетканного материала. На поверхности материала на ионогенных группах сорбирован металлвосстановитель. Наверху колонки имеется анод из графитового стержня, внизу – катод из нержавеющей стали. Обескислороживание протекает под действием тока, пропускание которого одновременно способствует регенерации электроноионообменника. Недостатками этого метода является сравнительно низкий уровень обескислороживания и его неустойчивость во времени.

В [177] предложен метод, который позволяет обеспечивать электрохимический процесс обескислороживания деионизированной воды в пределах температур от комнатной до 200 °C без добавления веществ, способных быть опасными для здоровья оператора, или способных загрязнить окружающую среду. Электролизер составлен из определенного числа гальванических элементов, разделенных пластинами. Ячейка разделена на анодное и катодное отделение мембраной. Анодное отделение содержит анод, который поддерживается мембраной. Сложная структура анода описана в [178]. Подходящие материалы для анода – нержавеющая сталь, никель и его сплавы, медь и ее сплавы, а так же металлы платиновой группы и золото. Катодная камера включает в себя катод и распределитель, прижимающий катод к мембране, которая с другой стороны придерживается анодом. Такая механическая конструкция позволяет избежать колебания мембраны во время работы и, таким образом, избежать повреждения мембраны из-за трения. Катод может быть составлен из одного или нескольких перфорированных листов металла. Подходящие металлы для катода – углеродистая сталь, нержавеющая сталь, никель и его сплавы, медь и её сплавы. Никель и его сплавы наиболее предпочтительны, поскольку они оказывают значительное сопротивление коррозии и, помимо этого, они коммерчески доступны. В катодную камеру поступает деионизированная вода для дальнейшего обескислороживания. Электрический ток пропускают через деионизированную воду перпендикулярно к направлению потока. Сток деионизированной быть воды ИЗ анодного отделения может последовательным или параллельным.

Во время процесса протекают следующие реакции:

На катоде $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O,$ (1.43)

$$4\mathrm{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2}, \qquad (1.44)$$

На аноде
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
. (1.45)

Катодная реакция (1.44), результатом которой является выделение молекулярного водорода, имеет место при потенциале *E* (1.44) более катодном, чем потенциал реакции (1.43), при которой количество растворенного кислорода уменьшается. Недостатком данного метода является технологическая сложность изготовления электрохимической ячейки, а также недостаточная глубина обескислороживания воды.

В [179] предложен метод, в котором вода обескислороживается в полупроводниковом реакторе. Камера реактора состоит ИЗ электролитической ячейки с одной керамической поверхностью в камере и второй основной поверхностью ячейки, находящейся вне камеры. При активации под действием тепла и электрического тока между двумя основными поверхностями ячейка выборочно удаляет кислород из камеры обработки. Керамическая поверхность выполнена ZrO_2 , ИЗ стабилизированного с Y₂O₃. Когда электрический ток накладывается на электрод ячейки из ZrO₂, ионы кислорода проходят через поры керамической ячейки. Керамический материал выбран с такими условиями, чтобы он мог обладать селективным транспортом кислорода из одной области в другую. Этот материал обладает высоким коэффициентом ионной и электронной проводимости. Тип керамического материала можно описать формулой (MO₂)_{1-x}(R_vO_z)_x, где М – четырехвалентный элемент из группы, содержащей Zr, Th и Hf; R – один из многих элементов, таких как Ba, Ca, La, Sr, Sm, Sc, Y, Yb. R представляет собой группу элементов, дающих стабильные валентные состояния оксидов, где у R заряд +2 или +3. Недостатком данного метода является дороговизна изготовления предложенной установки, а также

сравнительно малый объем воды, которую можно обескислороживать в единицу времени.

В [180] предложен метод, в котором кислород, растворенный в воде растворе, удаляется электрохимически или водном В трехмерных электропроводящих слоях катодных частиц или ячейках. Слои состоят из механически износостойких частиц, размер которых меньше 5 мм, покрытых достаточно толстым слоем металла. Вода или водный раствор пропускается через Аппарат, с помощью ЭТИ слои. которого выполняется обескислороживание, состоит из проточных ячеек, разделенных на одну или несколько анодных камер и одну катодную камеру, заполненную слоем частиц. Недостатком предложенного метода является значительное повышение содержания пероксида водорода, также увеличение а концентрации растворенного в воде водорода.

В [181] предложен метод обескислороживания, в котором аппарат включает твердый электролит, проводящий кислород. Твердый электролит имеет сторону притока кислорода и сторону выхода кислорода, каждая из которых покрыта электропроводным металлическим материалом. Когда электрический потенциал прикладывается к твердому электролиту, кислород переходит от стороны входа к стороне выхода. Предусмотрена обратная СВЯЗЬ ДЛЯ предотвращения повреждения твердого электролита. В зависимости от расположения твердого электролита этот метод может служить как источником чистого кислорода, так И источником обескислороженной среды. В качестве твердого электролита используются такие же материалы, как и в [179]. Недостатком метода является его дороговизна.

В [182] предложен метод удаления растворенного в воде кислорода, в котором вода подается в аппарат, который состоит из электрохимической ячейки, имеющей хотя бы один трехмерный проточный катод, в состав которого входят электропроводные частицы электрода, формирующие слой, имеющий по крайней мере одну плоскую поверхность. Камера имеет

ионообменную мембрану, которая расположена между катодом и анодом. Недостатком данного метода является сложность конструкции, малая пропускная способность, а также увеличение концентрации пероксида водорода в воде на выходе из ячейки.

В [183] предложен метод удаления растворенного в воде кислорода атомарным водородом, выделяющимся на каталитически активной поверхности катода в процессе электролиза воды. Суть предлагаемого метода заключается в реализации процесса взаимодействия между растворенным в воде кислородом и водородом, который электрохимически образуется на поверхности катодной катионообменной мембраны. Обе стороны этой мембраны покрыты каталитически активным слоем платины или палладия. В этом случае омические потери в значительной степени уменьшаются из-за малого электрического сопротивления ионообменных мембран. Недостатком предложенного метода является высокая стоимость производства таких мембран, покрытых слоем благородного металла.

1.7. Заключение

Несмотря на значительный интерес К функциональным нанокомпозитам в химии, существует проблема выяснения роли, которую оказывает размер металлических наночастиц на электрохимические и каталитические свойства получаемых материалов. Влияние также оказывает и выбор полимерной матрицы носителя, которая должна обеспечивать равномерное распределение наночастиц И ИХ термодинамическую стабильность.

При проведении исследований нанокомпозитных материалов в реакции восстановления кислорода большинство авторов оценивает влияние на кинетику и механизм процесса только одного из вышеперечисленных факторов. Необходимость рассмотрения действия размерного и ионообменного факторов на последовательные стадии электровосстановления кислорода для материалов, содержащих наночастицы металлов, при различных условиях поляризации, определила постановку цели и задач настоящей работы, сформулированных во Введении.

Глава 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ СИСТЕМЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе для решения поставленных во Введении задач металлов (Ag, Cu) ионообменными использовали нанокомпозиты С (МФ-4СК, КУ-23). матрицами Методика получения исследуемых нанокомпозитных материалов описана в данной главе. Состояние металла на ионообменных поверхности И порах матриц было исследовано В микроскопией (сканирующей, атомно-силовой, просвечивающей), Количество было рентгенофазовым анализом. металла определено химическим и энергодисперсионным анализом. Исследование кинетики реакции электровосстановления кислорода выполнено потенциодинамическим и хроноамперометрическим методами. Динамику редокс-сорбции кислорода, растворенного в дистиллированной воде, изучали проточных сорбционно-мембранных электролизерах с поляризацией В зернистого слоя нанокомпозита.

2.1. Химическое осаждение металлов (Ag, Cu)

Осаждение наночастиц металлов (Ag, Cu) проводили в перфторированную сульфокатионообменную мембрану МФ-4СК (НПО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия) и макропористый сульфокатионообменник КУ-23 (Черкассы, Украина).

2.1.1. Физико-химические свойства ионообменных материалов

сульфокатионообменная МФ-4СК Перфторированная мембрана представляет собой сополимер тетрафторэтилена С перфторсульфосодержащим виниловым эфиром и отвечает структурной формуле, изображённой рис. 2.1 [116]. Благодаря на наличию фиксированных полярных групп -SO₃⁻ и гидрофобности перфторированного скелета в ионообменной мембране МФ-4СК наблюдается самоорганизация [184].

Макропористый сульфокатионообменник КУ-23 представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола и отвечает структурной формуле, изображенной на рис. 2.2 [185]. Основные физико-химические свойства ионообменных материалов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Основные физико-химические свойства использованных ионообменных материалов [116, 185-186].

Ионообменный материал	Размер пор, нм	Ионообменная емкость Н ⁺ - формы, мэкв/см ³
МФ-4СК	2-5	1.85
КУ-23	25-40	1.25

2.1.2. Физико-химические свойства углеродной матрицы

В электропроводящего качестве наполнителя И носителя для осажденных наночастиц металлов был выбран активный уголь Norit DLC Supra 30 (Norit Nederland BV, Нидерланды). Этот активный уголь с большой площадью поверхности (1900 м²/г) и выраженной микро-мезопористой структурой обладает высокой механической и термической стабильностью [187]. На его поверхности могут содержаться различные функциональные группы: карбоксильные, фенольные, эфирные и карбонильные [188]. Физикохимические свойства активного угля Norit DLC Supra 30 представлены в табл. 2.2. Для сравнения в таблице приведены свойства углеродного наполнителя – сажи УМ-76 [189], использованной ранее [190].



Рис. 2.1. Структурная формула МФ-4СК.



Рис. 2.2. Структурная формула КУ-23.

2.1.3. Получение композита Ме/МФ-4СК/АУ

Композит из активного угля без металла получали следующим образом: навеску массой 3 г Norit DLC Supra 30 диспергировали в 45 мл изопропилового спирта (х.ч.) с помощью ультразвука в течение 5 мин. К полученной смеси добавляли 8.6 мл 7 % раствора перфторированного сульфокатионообменного полимера МФ-4СК в изопропиловом спирте и диспергировали ультразвуком 10 минут. Массовая доля полимера составила 15 %.

Таблица 2.2

Углеродный материал	Тип углеродного материала	Максимальный размер частиц углерода <i>d</i> , нм	Удельная площадь поверхности углерода S _{уд} , м ² /г	Размер пор	Зольность, %, не более
Norit DLC Supra 30	Активный уголь	$3 \cdot 10^4$	1900	Микропоры < 2 нм Мезопоры 2-50 нм	2
УМ-76	Технический углерод (сажа)	$3 \cdot 10^{1}$	230	-	1

Физико-химические свойства углеродных материалов [187-190].

Осаждение металлов в полученный композит МФ-4СК/АУ проводилось с использованием 0.185 М щелочного раствора восстановителя гидразина N₂H₄ или 0.08 М щелочного раствора боргидрида натрия NaBH₄. Процесс синтеза включал в себя два этапа [19].

Насыщение композита ионами металла. Сначала на поверхность графитового электрода площадью $0.28 \cdot 10^{-4}$ м² микрошприцем наносили 2 мкл композита и оставляли сохнуть при комнатной температуре в течение 0.5 ч. Затем композит приводился в контакт с 0.05 М раствором AgNO₃ или CuSO₄ и выдерживался в течение 5 ч при комнатной температуре. Основной процесс, протекающий на этой стадии, заключается в обмене ионов водорода на ионы металла из внешнего раствора. Далее проводилась отмывка

композита от необменно-поглощенного электролита дистиллированной водой.

Восстановление. Процесс восстановления наночастиц металлов проводили в условиях естественной конвекции при комнатной температуре. По завершении процесса восстановления электрод отмывали деаэрированной дистиллированной водой. Для перевода композита в H⁺-форму электрод помещали на 1 час в обескислороженный 6% раствор серной кислоты.

2.1.4. Получение композита Ме КУ-23

Химическое осаждение металлов в макропористый сульфокатионообменник КУ-23 проводили по методике, аналогичной использованной в п. 2.1.3. Составы растворов ионообменного насыщения, прекурсора и восстановителей приведены в табл.2.3.

Для получения различного количества металла, осажденного в полимерную матрицу, цикл насыщения-восстановления проводился несколько раз.

Таблица 2.3.

Раствор Раствор Раствор Металл ионообменного прекурсора восстановителя насыщения $0.185 \text{ M N}_{2}\text{H}_{4} +$ Ag 0.187 M AgNO₃ 1.6 M KCl 1 M NaOH 0.08 M NaBH₄ + 0.187 M AgNO₃ Ag 1.05 M NaOH $0.375 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 +$ Cu 0.375 M CuSO₄ 0.675 M NaOH 0.08 M NaBH₄ + Cu 0.375 M CuSO₄ 1.05 M NaOH

Составы растворов ионообменного насыщения и восстановления металла в ионообменной матрице КУ-23 в H⁺-форме [191].

2.2. Исследование свойств полученных композитов физическими

методами

Поверхность образцов получаемых композитов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония) и атомносилового микроскопа Интегра Прима (НТ-МТД, Россия). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – метод анализа поверхностной структуры микрообъектов, основанный на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоев [192].

В атомно-силовой микроскопии (АСМ) для анализа поверхности регистрируются силы межатомного взаимодействия в зазоре зонд-подложка. Для определения этих сил острый зонд закрепляют на упругой консоли. Отклонение консоли с высокой степенью точности пропорционально действующей на нее силе. Это отклонение регистрируется с высокой интерференцией) точностью оптическими (например, лазерной или электронными (например, зондом сканирующего туннельного микроскопа) методами. При сканировании зонда вдоль анализируемой поверхности сигнал об отклонении консоли дает информацию о распределении атомных и молекулярных сил по поверхности образца и, следовательно, о расположении и природе поверхностных атомов [193].

Состояние металла внутри пор образцов исследовалось с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Zeiss Libra-120. Микрофотографии получали в светлопольном и темнопольном режиме. Методом ПЭМ также получали картины дифракции, после индексации которых определяли кристаллографическую структуру металла.

Наличие осажденного металла и его количество определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на сканирующем электронном

микроскопе с приставкой INCA Energy – 250. Перед выполнением анализа образцы подвергались сушке под вакуумом в течение 1 часа.

Для определения размера частиц металлов, осажденных в ионообменную матрицу, был применен рентгенофазовый анализ (РФА). Получение рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 с Си K_{α} -излучением, в интервале углов 2 θ = 10-110° методом сканирования по точкам с шагом 0.1° и временем накопления 6 секунд. В качестве эталонов сравнения использовали данные из картотеки JCPDS [194].

Средний размер кристаллитов металлов в методе РФА рассчитывали по уравнению Селякова [195]

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}},\tag{2.1}$$

где β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума, $\beta_{hkl} = \sqrt{(B^2 - b^2)}$, B – интегральная полуширина дифракционного максимума образца, b – инструментальная ширина максимума эталона, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, θ_{hkl} – угол отражения для исследуемых линий (111).

2.3. Методика определения истинной площади поверхности нанокомпозитов Ме/МФ-4СК/АУ

Согласно [196] для сравнения скоростей электродных реакций на разных материалах необходимо относить их к единице площади поверхности раздела, измеренной одним методом. Для серебра и меди истинную площадь поверхности можно определить осаждением монослоя свинца в области недонапряжения (UPD) [196]. Измерения выполняли в термостатируемой трехэлектродной ячейке, содержащей 150 см³ раствора 0.5 М NaClO₄ + $2 \cdot 10^{-3}$ М Pb(ClO₄)₂, доведенного до pH 1.5 HClO₄ для композита с медью [197] и 0.1 М NaOH + $5 \cdot 10^{-4}$ М Pb(NO₃)₂ для серебра [198]. Монослой свинца образуется при потенциале недонапряжения E_{UPD} , который примерно на

10 мВ положительнее равновесного потенциала и вычисляется по формуле [199]:

$$E_{UPD} = \frac{E_{p}^{a} + E_{p}^{c}}{2},$$
(2.2)

где E_p^a и E_p^c – потенциалы анодного и катодного пика соответственно.

Истинная площадь поверхности катализатора вычислялась по формуле:

$$S_{ucm} = \frac{Q_{UPD}}{Q_{UPD}^{S}},\tag{2.3}$$

где Q_{UPD} – измеренное количество электричества, Q_{UPD}^{S} – количество электричества, необходимое для формирования монослоя свинца на 1 см² поликристаллического металла [197-199].

2.4. Электрохимические исследования нанокомпозитных электродов

При проведении электрохимических исследований использовали различные нанокомпозитные материалы в зависимости от свойств экспериментальных систем (рис. 2.3).

2.4.1. Исследования кинетики восстановления кислорода

Электрохимические исследования кинетики восстановления кислорода проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, представленной на рис. 2.4 и содержащей 150 см³ 0.1 М рабочего раствора, насыщенного кислородом при атмосферном давлении и температуре 20° С. В него же помещали вращающийся рабочий электрод, к которому подводили капилляр Луггина от отделения с хлоридсеребрянным электродом сравнения. Вспомогательный графитовый электрод находился в том же растворе, что и рабочий электрод. Концентрация кислорода в растворе поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента путем непрерывной подачи кислорода и составляла 0.98 ммоль/л.



Рис. 2.3. Схема исследуемых электродных систем. Ме – наночастицы металла, ИОМ – ионообменная матрица (МФ-4СК, КУ-23), АУ – активный уголь.



Рис. 2.4. Экспериментальная ячейка с ВДЭ: 1 – частотомер; 2 – фотодатчик; 3 – светодиод; 4 - диск с отверстиями; 5 – электродвигатель; 6 - система подшипников; 7 - щетки для диска; 8 - изолирующая прокладка; 9 - латунное кольцо (щетка для кольца); 10 – зажим; 11 – юбка; 12 – рубашка; 13 - ионообменная мембрана; 14 - внешний электрод; 15 – рабочий электрод; 16 – электрод сравнения; 17 – потенциостат; 18 – система регистрации.

В работе применялись реактивы марки «х.ч.» и растворы, приготовленные на дистиллированной воде. Согласно требованиям [200] pH дистиллированной воды составляло 5.4÷6.6, удельная электропроводность не превышала 5·10⁻⁴ См/м.

Поляризация рабочего электрода осуществлялась при помощи потенциостата Elins P-8 с компьютерным управлением. Все потенциалы были пересчитаны К потенциалу нормального электрода. водородного В экспериментах по исследованию кинетики восстановления кислорода использовали следующие рабочие электроды:

а) Вращающийся дисковый электрод для поляризации тонкой пленки НК. Ме/МФ-4СК/АУ Электрохимические исследования нанокомпозита выполняли на вращающемся дисковом графитовом электроде, покрытом тонкой пленкой композита [201]. Схема продольного сечения системы представлена на рис. 2.5. Слой композита объемом 2 мкл (1) наносили на открытую поверхность графитового электрода (2) площадью 0.28 см², впрессованного в пластиковый корпус (3), препятствующий затеканию Область электрода, закрытая поверхностью электролита. не пленки композита, покрывалась химически стойким лаком (4).

б) Вращающийся дисковый электрод для поляризации единичного зерна *НК.* Для электрохимических исследований единичных гранул нанокомпозита Me·KУ-23 использовался вращающийся дисковый электрод оригинальной конструкции [202], схема продольного сечения которого представлена на рис. 2.6. Набухшее зерно (гранула) нанокомпозита (4) помещали в отверстие пластмассового корпуса (1), диаметр которого несколько больше диаметра зерна, составляющего порядка 1 мм. Внутренняя поверхность отверстия для создания токоподвода покрывалась слоем токопроводящего адгезива (3). Область электрода, незакрытая поверхностью зерна нанокомпозита, покрывалась химически стойким лаком для предотвращения затекания



Рис. 2.5. Схема продольного сечения вращающегося дискового электрода для поляризации пленочного композита [201]: 1 – композит Ме/МФ-4СК/АУ; 2 – графитовый электрод; 3 – кожух; 4 – химически инертный лак.



Рис. 2.6. Схема продольного сечения вращающегося дискового электрода для поляризации единичной гранулы композита Ме·КУ-23 [191]: 1 – зерно композита Ме·КУ-23; 2 – платиновый токоподвод; 3 – кожух; 4 – токопроводящий адгезив.

раствора. Поляризация данной системы осуществлялась со стороны токопроводящего адгезива при помощи платинового токоподвода (2).

2.4.2. Исследования динамики редокс-сорбции кислорода

Исследования динамики редокс-сорбции кислорода из воды проводили в сорбционно-мембранных электролизерах специальной конструкции в различных модификациях. Электролизеры были изготовлены из жесткого полимерного материала и состояли из катодного и двух анодных отделений, разделенных катионообменной мембраной МК-40. Катодное отделение заполнялось синтезированным нанокомпозитом Me⁰·KУ-23. Анодные отделения заполнялись сульфокатионообменником KУ-23 в H⁺-форме для обеспечения ионной проводимости [203]. Через катодное и анодные отделения пропускали обессоленную воду, содержащую растворенный в воде кислород с концентрацией 7.8 мг/л (0.24 ммоль/см³).

а) Поляризация зернистого слоя НК. Применялся одноступенчатый электролизер, представленный на рис. 2.7. Высота зернистого слоя ℓ составляла 6·10⁻² м, сечение всех камер 1.1·10⁻⁴ м². Сплошной катод был выполнен из медной проволоки, аноды – из графита.

б) Ступенчатая поляризация зернистого слоя НК. Применялся многоступенчатый электролизер, представленный на рис. 2.8. Катодное отделение разделено горизонтально расположенными инертными сетчатыми перегородками на 7 одинаковых частей (ступени). Общая высота зернистого слоя L составляла $10.5 \cdot 10^{-2}$ м, а высота каждой ступени катодного отделения составляла $1.5 \cdot 10^{-2}$ м, сечение $3 \cdot 10^{-4}$ м². Катоды были выполнены из медной проволоки, аноды – из платинированного титана.

Концентрацию растворенного в воде кислорода определяли кислородомером АКПМ-1-01П (ООО «Альфа БАССЕНС»). Предел допускаемой погрешности анализатора в диапазоне 0-2000 мкг/л и 2-20 мг/л



Рис. 2.7. Схема трехкамерного одноступенчатого электролизера с насадкой нанокомпозита в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде: К – медный проволочный катод; А – графитовые аноды; МК-40 – сульфокатионообменная мембрана в H⁺-форме; КУ-23 – гранулированный сульфокатионообменник в H⁺-форме; Me⁰·KУ-23 – нанокомпозит. Расстояние между катодом и мембранами 5·10⁻³ м, сечение слоя нанокомпозита $S = 1.1 \cdot 10^{-4}$ м², высота слоя нанокомпозита $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$ м.



Рис. 2.8. Схема трехкамерного многоступенчатого электролизера с насадкой нанокомпозита в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде: К – медные проволочные катоды; А – аноды из платинированного титана; МК-40 сульфокатионообменная H⁺-форме; _ мембрана В Н⁺-форме; сульфокатионообменник КУ-23 – гранулированный В Me^{0} ·КУ-23 – нанокомпозит. Сечение слоя нанокомпозита $S = 3 \cdot 10^{-4} M^{2}$, общая высота слоя нанокомпозита $L = 10.5 \cdot 10^{-2}$ м, высота каждой ступени $= 1.5 \cdot 10^{-2}$ М. l R – резисторы с изменяемым сопротивлением, R_i – сопротивление ступени i, I_i – сила тока на ступени i. Поперечными пунктирами показаны инертные сетчатые перегородки.

составляет ±(2.5+0.025*A) и ±0.025*A соответственно, где A – показания кислородомера в выбранной шкале измерения [204]. Катодную поляризацию проводили от универсального источника питания Б5-48. Силу тока регистрировали универсальным высокоомным вольтметром-миллиамперметром B7-58/1.

2.5. Статистическая обработка результатов экспериментов

Статистическую обработку экспериментальных результатов для расчета доверительного интервала выполняли в такой последовательности [205]:

1. Вычисляли среднеарифметическое значения величины *x_{cp}* из *n* измерений:

$$x_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i,$$
 (2.4)

2. Вычисляли «измеряемые» абсолютные погрешности Δx_i :

$$\Delta x_i = x_{cp} - x_i, \qquad (2.5)$$

3. Определяли среднеквадратичную погрешность результата серии измерений

$$\Delta S_{x_{cp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}.$$
(2.6)

4. Из таблицы 2.4 находили коэффициент Стьюдента для заданного значения надежности *α* и числа произведенных измерений *n*.

В настоящей работе α задавали равной 0.95.

5. Вычисляли доверительный интервал:

$$\Delta x = t_{\alpha} \cdot \Delta S_{x_{co}}.$$
(2.7)

Таблица 2.4.

α n-1	0.9	0.95	0.98	0.99	0.999
1	6.31	12.71	31.82	63.66	636.62
2	2.92	4.30	6.96	9.92	31.60
3	2.35	3.18	4.54	5.84	12.94
4	2.13	2.78	3.75	4.60	8.61
5	2.02	2.57	3.36	4.03	6.86

Коэффициенты Стьюдента [205].

2.6. Выводы

1. В настоящей главе описана методика химического осаждения металлов (Ag, Cu) в полимерные матрицы. Состояние металла на поверхности и в объеме полученных материалов охарактеризовано современными физическими методами исследования.

2. Исследование кинетики переноса заряда осуществляли на оригинальном тонкопленочном нанокомпозите Me/MФ-4CK/AУ, нанесенном на поверхность вращающегося дискового графитового электрода. Кинетику диффузионного переноса изучали на единичном зерне нанокомпозита Me·KУ-23

3. Изучение динамики редокс-сорбции кислорода из дистиллированной воды проводили в сорбционно-мембранных электролизерах с катодной поляризацией зернистого слоя нанокомпозита Ме·КУ-23. В отличие от проведенных ранее исследований через катодную и анодные камеры пропускалась дистиллированная вода. Проблему снижения омического сопротивления решали путем засыпки в анодные камеры сульфокатионообменника КУ-23 с матрицей в H⁺-форме.

Глава 3. КИНЕТИКА СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ

В данной главе представлены кинетические закономерности стадии переноса заряда В реакции электровосстановления кислорода на наночастицах металлов (серебро, медь), химически осажденных в композит ионообменная МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30. Выбор такой системы обусловлен необходимостью исследования рассматриваемой стадии выявления закономерностей протекания процесса восстановления ДЛЯ кислорода в допредельном режиме поляризации. Найдено число электронов, принимающих участие в реакции восстановления кислорода, определены тафелевские наклоны. Проведен расчет плотностей токов внутренней диффузии кислорода и каталитических токов обмена.

3.1. Химическое осаждение металлов в тонкопленочный композит МФ-4СК/АУ

Изучение реакции электровосстановления молекулярного кислорода проводили на композите металла (Ag, Cu) с ионообменной мембраной МФ-4CK и активным углем (Ме/МФ-4CK/АУ). Получение таких электродов выполняли химическим осаждением частиц металла на поверхность и в поры матрицы, состоящей из смеси ионообменной мембраны МФ-4CK с активным углем Norit DLC Supra 30 (Norit Nederland BV) со средним размером частиц 30 мкм, формируя таким образом дополнительные реакционные центры электровосстановления кислорода [201].

Морфология поверхности тонкопленочного композитного электрода исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (ACM). На рис. 3.1 представлено изображение исходной поверхности композита



Рис. 3.1. Изображение области поверхности графитового электрода, покрытого композитом МФ-4СК/АУ, полученное методом АСМ [201].

МФ-4СК/АУ. Как видно, на поверхности имеются неровности с перепадами высот 60÷80 нм, что говорит в пользу заполнения полимером пространства между крупными частицами активного угля.

Структура поверхности образцов композитов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при увеличении x4500 и x12000 30 κВ. Ha c ускоряющим напряжением полученных микрофотографиях 3.2) предположительно (рис. видны отдельные металлические образования размерами 100-300 нм. Наличие металла в порах матрицы было установлено с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). На рис. 3.3 представлены фотографии нанокомпозитов с разными металлами, снятые как в режиме светлого поля (рис. 3.3*a*,*e*), так и в режиме темного поля (рис. 3.36,г). На микрофотографиях наблюдаются частицы металлов размерами до 5 нм. Наночастицы металлов распределены по матрице разрозненно и неравномерно.

Таблица 3.1.

Средние размеры *d* частиц металла в нанокомпозите Me/MФ-4CK/AУ, полученные методами СЭМ и ПЭМ.

Композит	Средний размер частиц металла <i>d</i> , нм		
	СЭМ	ПЭМ	
Ад/МФ-4СК/АУ	100-300	< 5	
Си/МФ-4СК/АУ	100-300	< 5	

Различие в размерах металлических образований, определяемых независимыми физическими методами, можно объяснить тем, что крупные частицы образуются на поверхности композита, а рост маленьких частиц ограничен размерами пор ионообменной матрицы. Подобная картина наблюдалась и в исследованиях других авторов без углеродного компонента и с добавлением сажи [186, 190].



Рис. 3.2. Фотографии поверхности полученных нанокомпозитов Ме/МФ-4СК/АУ при различном увеличении (х4500 и х12000), полученные методом СЭМ. Металлы: *a* – Ag; *б* – Cu. Ускоряющее напряжение 30 кВ.



Рис. 3.3. Фотографии нанокомпозитов Ме/МФ-4СК/АУ в режиме светлопольного (a, e) и темнопольного (b, c) изображения, полученные методом ПЭМ. Металлы: *a*, b - Ag; *e*, c - Cu.

Энергодисперсионным анализом (ЭДА) композитов определена массовая доля химически осажденного металла. Данные указывают на то, что при 13 масс.% содержании мембраны МФ-4СК в композите доля осаждаемого металла составляет 0.24-0.30 масс.% и не изменяется от числа последующих циклов ионообменного насыщения-восстановления. Можно сделать вывод о том, что основная часть металла осаждается возле ионогенных центров мембраны.

Для определения электрохимически активной площади поверхности композитных электродов предварительно снимали циклические вольтамперные кривые в фоновом растворе, а затем в растворах, содержащих соли свинца, состав которых указан в п. 2.3 данной работы. Полученные кривые приведены на рис. 3.4 для композита Ag/MФ-4CK/AУ и рис. 3.5 для композита Cu/MФ-4CK/AУ. Потенциал недонапряжения *E*_{UPD}, при котором хроноамперограммы осаждения монослоя нужно снимать свинца. вычислялся из полученных вольтамперных кривых по формуле (2.2) и составил для серебросодержащего композита E_{UPD} = -0.515 B, для медьсодержащего E_{UPD} = -0.215 В. Хроноамперограммы формирования монослоя свинца на исследуемых электродах приведены на рис. 3.6. Электрохимически активная площадь поверхности катализатора вычислялась по формуле (2.3) учитывая, что количество электричества, необходимое для формирования монослоя свинца на 1 см² поликристаллического металла, $Q_{UPD}^{S} = 0.26 \text{ мКл/см}^{2}$ [196-198]. Характеристика полученных составляло металлсодержащих композитов приведена в табл. 3.2.



Рис. 3.4. Поляризационные кривые осаждения ионов Pb^{2+} на поверхность композита Ag/MФ-4CK/AУ в растворе 0.1 M NaOH + 5·10⁻⁴ M Pb(NO₃)₂ (1) и фоновая кривая в отсутствии Pb(NO₃)₂ (2). Скорость развёртки потенциала 1·10⁻² B/c. E_{UPD} = -0.515 B. Геометрическая площадь электрода $S_{\text{геом}} = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.



Рис. 3.5. Поляризационные кривые осаждения ионов Pb^{2+} на поверхность композита Cu/MФ-4CK/AУ в растворе 0.5 M NaClO₄ + 2·10⁻³ M Pb(ClO₄)₂ (1) и фоновая кривая в отсутствии Pb(ClO₄)₂ (2). Скорость развёртки потенциала 1·10⁻² B/c. E_{UPD} = -0.215 B. Геометрическая площадь электрода $S_{\text{геом}} = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.



Рис. 3.6. Зависимость затрачиваемого тока от времени формирования монослоя свинца на композитах: $1 - Ag/M\Phi - 4CK/AY$, восстановитель N_2H_4 ; $2 - Ag/M\Phi - 4CK/AY$, восстановитель NaBH₄; $3 - Cu/M\Phi - 4CK/AY$, восстановитель NaBH₄; $3 - Cu/M\Phi - 4CK/AY$, восстановитель NaBH₄.

Таблица 3.2

Экспериментальные значения электрохимически активной площади поверхности S_{3a} и фактора шероховатости f для исследуемых нанокомпозитных электродов Me/MФ-4CK/AУ. Геометрическая площадь электрода $S_{\text{геом}} = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Система	Восстано- витель	Массовая доля осажден- ного металла <i>W</i> , масс %	Удельная масса осажденного металла m_{yg} , г/м ²	Электро- химически активная площадь поверхности S _{эа} ·10 ⁴ , м ²	Фактор шерохова- тости <i>f</i>
Ад/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	0.25 ± 0.09	3.2	21.5±3.8	76.8
Ад/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	0.30 ± 0.09	3.2	23.0±4.1	82.1
Си/МФ-4СК/АУ	N ₂ H ₄	0.25 ± 0.07	1.9	6.7±1.1	23.9
Си/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	0.24 ± 0.07	1.9	6.8±1.3	24.3

Экспериментальные значения электрохимически активной площади поверхности наночастиц серебра более чем в 3 раза превышают поверхность меди, что связано с различной удельной массой осажденного металла. Высокие значения фактора шероховатости на исследуемых электродах говорят о значительном развитии поверхности материалов за счет наличия наночастиц металлов малых размеров (табл. 3.1).

3.2. Кинетика восстановления кислорода на композитах Ме/МФ-4СК/АУ

Электровосстановление кислорода протекает по различному механизму в зависимости от типа электродного металла и условий проведения процесса. На электродах первой группы, к числу которых относятся углеродные материалы, а также золото и ртуть, реакция протекает с образованием промежуточного продукта – пероксида водорода. На электродах второй группы, к которым относят платину и металлы платиновой подгруппы, серебро и медь, электровосстановление идет непосредственно до воды [206]. Поэтому при рассмотрении протекания процесса на композитных системах необходимо учитывать влияние каждого компонента на механизм реакции. Циклические вольтамперометрические кривые электровосстановления кислорода на композитах Me(Ag,Cu)/MФ-4CK(H⁺)/AУ были получены в насыщенном кислородом 0.1 М водном растворе серной кислоты. На рис. 3.7 приведены поляризационные кривые на исследуемых системах при различных скоростях вращения. Числовые значения габаритной плотности предельного тока приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Плотности предельного тока восстановления кислорода $i_{\rm lim}$ для исследуемых нанокомпозитных электродов Me/MФ-4CK(H⁺)/AУ в 0.1 M растворе H₂SO₄. Скорость вращения электрода $\omega = 600$ об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c.

Электродная система	Восстановитель	$-i_{\text{lim}}, \text{A/M}^2$
Ад/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	25.9±1.3
Ад/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	29.6±1.5
Си/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	24.7±1.2
Си/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	28.0±1.4
Скомп	-	16.6±0.8
Адкомп	-	30.8±1.0 [190]
Сикомп	-	30.4±1.2
МФ-4СК/АУ	-	16.7±0.8

При переходе от компактного графита к электроду, покрытому композитом МФ-4СК/АУ, плотность предельного тока практически не изменяется, что можно объяснить одинаковой скоростью и механизмом процесса на компактном графите и дисперсном активном угле. При переходе металлсодержащим композитам происходит увеличение плотности к предельного тока, что связано с участием в реакции электровосстановления кислорода наночастиц металлов, для компактного состояния которых характерен четырехэлектронный механизм реакции согласно уравнениям (1.6) и (1.7). Из полученных данных видно, что на композитах Ад/МФ-4СК/АУ значения плотности предельного тока составляют 25.9÷29.6 А/м², а 24.7 \div 28.0 A/m² [201]. композитах Си/МФ-4СК/АУ составляют на



Рис. 3.7. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода в 0.1 М растворе H_2SO_4 на исследуемых системах: $a - Ag/M\Phi-4CK/AY$; $\delta - Cu/M\Phi-4CK/AY$. Восстановитель – N_2H_4 . Скорость вращения электрода ω , об/мин: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 600, 4 – 900, 5 – 1200. Скорость развертки потенциала 0.002 В/с. Расчет плотностей предельных токов проводили на геометрическую площадь поверхности электрода $S_{reom} = 0.28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$.

Экспериментальные плотности тока, зафиксированные при поляризации композитов, полученных боргидридом натрия, несколько выше плотностей тока на композитах, синтезированных гидразином. Можно предположить, что это связано с различной электрохимически активной площадью наночастиц металлов, осажденных разными восстановителями (табл. 3.2).

Зависимость предельной плотности тока электровосстановления кислорода i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода при $\omega =$ 100÷1200 об/мин представлена на рис. 3.8. Линейная зависимость $i_{\text{lim}} - \omega^{1/2}$, экстраполирующаяся ноль, В указывает на внешнедиффузионную лимитирующую электровосстановлении стадию при кислорода на композитах и описывается уравнением Левича [207]

$$i_{\rm lim} = 0.62 z F D^{2/3} v^{-1/6} c_{\infty} \omega^{1/2} , \qquad (3.1)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода; F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии O₂ в растворе; v – вязкость раствора; ω – скорость вращения электрода, c_{∞} – объемная концентрация молекулярного кислорода.

Исходя из экспериментально полученных значений плотности предельного тока, по уравнению (3.1) было рассчитано число электронов, участвующих в реакции электровосстановления кислорода (табл. 3.4). Можно сделать предположение, что на металлсодержащих композитах более вероятно участие ~3-х электронов. Это свидетельствует о появлении второго пути реакции электровосстановления кислорода. Кроме двухэлектронного механизма, характерного для углеродных материалов [91]:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \to H_2O_2,$$
 (3.2)

добавляется ещё и четырехэлектронный, характерный для компактного металла [51, 75]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \to 2H_2O.$$
 (3.3)


Рис. 3.8. Зависимость предельной плотности тока i_{lim} электровосстановления кислорода от корня квадратного из скорости вращения электрода ω для систем: *a* – серебросодержащие композиты; δ – медьсодержащие композиты. 1 – теоретический двухэлектронный механизм; 2 – теоретический четырехэлектронный механизм; 3 – компактный графитовый электрод; 4 – МФ-4СК/АУ; 5 – Аg/МФ-4СК/АУ, восстановитель N₂H₄; 6 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель N₂H₄; 6 – Ag/МФ-4СК/АУ, восстановитель N₂H₄; 8 – Cu/МФ-4СК/АУ, восстановитель NaBH₄.

Таблица 3.4

Значения тафелевских наклонов b и числа электронов z при электровосстановлении кислорода на нанокомпозитах Me/MФ-4CK(H⁺)/AУ в 0.1 M растворе H₂SO₄.

	Росстано	Область	Мо	Тафелевский	Число	
Система	Восстано-	потенциалов		наклон	электронов	
	витель	Е, В	стадии	b, B	Z	
Скомп	-	-0.05÷0.05		0.137±0.011	2.1±0.1	
Ag _{комп}	-	0.05÷0.15		0.112 ± 0.008	3.7±0.1 [190]	
Сикомп	-	-0.03÷0.08		0.139±0.012	3.8±0.3	
		0.27÷0.32	Ι	0.058 ± 0.006	2.2 ± 0.1	
$W \Psi - 4 C K / A Y$	-	0.08÷0.27	II	0.103 ± 0.009	2.2±0.1	
Ад/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	0.23÷0.28	Ι	0.057 ± 0.007	20102	
		0.03÷0.23	II	0.131±0.013	∠.9±0.∠	
Ад/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	0.23÷0.28	Ι	0.057 ± 0.005	28102	
		0.03÷0.23	II	0.127±0.010	2.0±0.2	
	N ₂ H ₄	0.18÷0.23	Ι	0.057 ± 0.008	2 7 1 0 1 [100]	
$Ag/M\Psi-4CK/yM-70$		-0.02÷0.18	II	0.121±0.014	5.7±0.1 [190]	
Си/МФ-4СК/АУ	N ₂ H ₄	0.19÷0.24	Ι	0.060 ± 0.005	25102	
		-0.06÷0.19	II	0.120±0.013	2.3±0.2	
Си/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	0.19÷0.24	Ι	0.073 ± 0.009	24102	
		-0.06÷0.19	II	0.131 ± 0.015	∠.4±0.∠	

Увеличение числа электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода, характерно и для композитов, состоящих из дисперсного серебра с мембраной МФ-4СК и технического углерода (сажи УМ-76) [190]. На таких композитах вклад реакции, протекающей на частицах металла по четырехэлектронному механизму, существенно больше, поскольку величина удельной площади поверхности сажи на порядок ниже, чем на активном угле (табл. 2.2). Однако необходимо отметить, что при высокой массовой доле углеродного наполнителя у композитов с сажей нарушаются механические свойства [190].

На зависимостях, построенных в исправленных тафелевских координатах $lg\left(\frac{i \cdot i_{lim}}{i_{lim} - i}\right) - E$, в области 0.03÷0.28 В для серебросодержащих и -0.06÷0.24 В для медьсодержащих композитов были найдены два наклона, составившие 0.057÷0.073 В и 0.103÷0.131 В. Тафелевские зависимости

приведены на рис. 3.9. Можно предположить, что первый наклон связан со стадией адсорбции кислорода [91, 208], а второй наклон, близкий к 0.118 В, отвечает механизму замедленного присоединения первого электрона к молекуле кислорода [16] по уравнению:

$$O_2 + e^- \to O_2^-. \tag{3.4}$$

Зависимости предельной плотности тока электровосстановления кислорода *i*_{lim} от корня квадратного из скорости вращения электрода ω на композитах Me/MΦ-4CK/AУ не экстраполируются в начало координат, что говорит о вкладе внутренних стадий. Были применены критериальные координаты Фрумкина-Тедорадзе [125, 209, 210]:

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{|i_{\rm lim}^{ext}|} + \frac{1}{|i_{\rm lim}^{ext}|} + \frac{1}{|i_k|} = \frac{1}{0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{|i_{\rm lim}^{film}|} + \frac{1}{|i_o|\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right)}, \quad (3.5)$$

где *i* – измеряемая плотность тока; i_{lim}^{ext} – предельный внешнедиффузионный ток; i_k – кинетический ток; c_0 – концентрация кислорода в объеме раствора; i_{lim}^{film} – предельный диффузионный ток кислорода в каталитической пленке; i_0 – плотность тока обмена; α – коэффициент переноса заряда; $\eta = E - E_p$ – перенапряжение; E_p – равновесный потенциал.

Построив зависимость $1/|i_k| - E$ (рис. 3.10), можно определить предельный диффузионный ток в пленке i_{lim}^{film} [125]. Для определения тафелевского наклона, а также тока обмена воспользуемся следующим уравнением [125, 210]:

$$\eta = E - E_p = -b \left[\ln \left| \frac{i_k}{\left(i_{\lim}^{film} - i_k \right)} \right| + \ln \left| \frac{i_{\lim}^{film}}{i_o} \right| \right].$$
(3.6)

На основании уравнения (3.6) строили график зависимости η от $\ln \left| i_k / (i_{\text{lim}}^{film} - i_k) \right|$, представленный на рис. 3.11, и получали прямую линию с углом наклона -1/b, после чего определяли ток обмена i_0 . При вычислении плотности тока обмена использовали как геометрическую



Рис. 3.9. Начальный участок поляризационной кривой электровосстановления кислорода в исправленных тафелевских координатах $E - lg\left(\frac{i \cdot i_{lim}}{i_{lim} - i}\right)$ для систем: 1 – Ag/MФ-4СК/АУ, восстановитель N₂H₄; 2 – Cu/MФ-4СК/АУ, восстановитель N₂H₄. Электролит 0.1 М раствор H₂SO₄. Скорость вращения электрода 600 об/мин. Скорость развертки потенциала 0.002 В/с. I – стадия адсорбции, II – стадия переноса заряда.

площадь электрода, так и электрохимически активную площадь поверхности металла, взятую из табл. 3.2.

Таблица 3.5

Плотность предельного тока в пленке i_{lim}^{film} и тока обмена i_0 по кислороду на композитных электродах Me/MФ-4CK(H⁺)/AУ в 0.1 M растворе H₂SO₄.

		Плотность	Ток обмена $i_{\rm o}$, А/м ²		
Нанокомпозитный электрод	Восстановитель	предельного	D DOCIOTO	D DOCHATA UO	
		тока в пленке	тока в пленке		
		$-i_{\rm lim}^{film}$, A/m ²	на З _{геом}	$\mathcal{D}_{\mathfrak{Ba}}$	
Ад/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	147	$0.83 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	
Ад/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	77	$1.63 \cdot 10^{-4}$	1.99·10 ⁻⁶	
Си/МФ-4СК/АУ	N_2H_4	143	$2.28 \cdot 10^{-6}$	$0.95 \cdot 10^{-7}$	
Си/МФ-4СК/АУ	NaBH ₄	97	$2.50 \cdot 10^{-6}$	$1.01 \cdot 10^{-7}$	

На основании рассчитанной плотности предельного диффузионного тока в пленке композита можно сделать вывод о вкладе не только внешней диффузии, но и стадии внутренней диффузии в исследуемую реакцию. Значения плотности токов обмена в реакции электровосстановления кислорода, рассчитанные на электрохимически активную площадь поверхности катализаторов, имеют порядки, близкие значениям, найденным на других нанокомпозитных материалах, таких как Au/C, Pt/PAni, Ag/MФ-4СК/УМ-76 [190, 210-211] и свидетельствуют о каталитической активности Поскольку полученных металлсодержащих композитов. наночастицы металлов (Ag, Cu) в исследуемых композитах обладают сопоставимыми размерами (табл. 3.1), то размерный эффект на них будет вносить равный вклад в стадию переноса заряда. Решающую роль в таком случае оказывает природа металла. На материалах с осажденными наночастицами серебра наблюдается ток обмена $i_0(Ag) = (1.08 \div 1.99) \cdot 10^{-6} \text{ А/м}^2$, для меди характерны на порядок меньшие значения тока обмена $i_o(Cu) = (0.95 \div 1.01) \cdot 10^{-7} \text{ A/m}^2$. обмена Влияние природы наночастиц металла плотность на тока



Рис.3.10. Зависимость обратной величины плотности кинетического тока $1/|i_k|$ от потенциала в реакции электровосстановления кислорода для композитов Me/MФ-4CK/AУ, где Me: a - Ag; $\delta - Cu$. Восстановители: $1 - N_2H_4$; $2 - NaBH_4$. Электролит – 0.1 M раствор H₂SO₄.



Рис. 3.11. Зависимости *E* от $\ln \left| i_k / (i_{\lim}^{film} - i_k) \right|$ для композитов Ме/МФ-4СК/АУ, где Ме: *a* – Ag; *б* – Cu. Восстановители: 1 – N₂H₄; 2 - NaBH₄. Электролит – 0.1 М раствор H₂SO₄.

подтверждается данными и для компактных металлов, где плотность тока обмена повышается в ряду Cu < Ag < Au < Pt [212-214].

3.3. Выводы

1. Количество осажденного металла в пленку композита мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit DLC Supra 30 составляет ~0.24÷0.30 масс.% независимо от выбора восстановителя и числа циклов насыщениявосстановления, а определяется массовой долей мембраны, что указывает на осаждение металла возле ионогенных центров мембраны.

зависимости предельного диффузионного тока от скорости 2. Пo вращения электрода выявлено участие примерно трех электронов в реакции восстановления кислорода на компактном графитовом электроде, покрытом пленочным металлсодержащим композитом, свидетельствующее об усложнении механизма реакции. На компактном графитовом электроде, также как и на электроде, покрытом смесью полимера МФ-4СК с активным углем, процесс протекает ПО двухэлектронному механизму. Число электронов возрастает вследствие проявления четырехэлектронного механизма восстановления кислорода, протекающего на осажденных наночастицах металла.

3. Восстановление кислорода происходит не только на поверхности, но и в порах композитной пленки. Процесс контролируется внешнедиффузионным переносом кислорода. Частичный вклад вносят стадии внутридиффузионного переноса кислорода и переноса заряда.

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

Глава 4. КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ

В данной главе изучается кинетика внешнедиффузионного переноса при катодной поляризации на нанокомпозитах, состоящих из наноразмерных частиц металла (Ag, Cu), диспергированных в сульфокатионообменник КУ-23. Выбор такой системы обусловлен необходимостью ответить на вопрос, влияют ли размерный по металлу и ионообменный по матрице факторы на величину экспериментального предельного тока по кислороду. Осаждение ионообменную металлов В матрицу проводили несколькими получения восстановителями ДЛЯ наночастиц разных размеров. Потенциодинамические и хроноамперометрические исследования выполняли на нанокомпозитах, взятых в разной ионной форме (H⁺, Na⁺).

4.1. Химическое осаждение металлов в гранулированный макропористый ионообменник КУ-23

Изучение процесса катодного восстановления кислорода проводили на зернистых нанокомпозитах серебра и меди на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100С (размер пор 5-100 нм, размер зерен 1.0÷1.2 мм). С учетом порога перколяции электронной проводимости серебра [139, 2151 нанокомпозитов с частицами И мели ЛЛЯ электрохимических исследований были выбраны материалы с 7 и 10 посадками данных металлов соответственно. Число посадок определяется ионообменного насыщения количеством циклов металла И его восстановления.

Значения емкости полученных нанокомпозитов по металлам и размеру их частиц приведены в табл. 4.1. Микроскопические исследования (рис. 4.1) полученных образцов показали, что все материалы характеризуются



Рис. 4.1. Микрофотографии срезов зерен металлсодержащих HK: *a*) Ag^{0} ·KУ-23, восстановитель N₂H₄; *б*) Ag^{0} ·KУ-23, восстановитель NaBH₄; *в*) Cu⁰·KУ-23, восстановитель Na₂S₂O₄; *г*) Cu⁰·KУ-23, восстановитель NaBH₄ (приповерхностный слой).

объемным распределением наночастиц металла по полимерной матрице. Для серебросодержащего композита, синтезированного гидразином через прекурсор KCl, можно отметить агрегацию отдельных частиц малого размера в более крупные агломераты, что не характерно для других композитов. Частицы металлов в основном имеют глобулярную форму.

Распределение частиц по размерам, найденное методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4.2), показывает, что их средний микроскопический размер составляет величину порядка сотен нанометров.

Таблица 4.1

Емкость по металлу ε_{Me^0} и средний размер частиц металла *d* нанокомпозитов Ag⁰·KУ-23 и Cu⁰·KУ-23 [191]. Ионообменная емкость по противоионам водорода $\varepsilon_{u^+} = 1.25$ ммоль-экв/см³ [216].

Нанокомпозит	Восстановитель для металла (прекурсор)	Емкость по металлу	Средний размер частиц металла <i>d</i> , нм	
		<i>с_{Ме⁰}</i> , ммоль-экв/см ³	СЭМ	РФА
Аg ⁰ ·КУ-23	N ₂ H ₄ (KCl)	4.9±0.1	150±50	104
Аg ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	5.2±0.2	300±100	63
Cu ⁰ ·КУ-23	$Na_2S_2O_4$	9.5±0.1	400±100	62
Cu ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	9.0±0.2	400 ± 150	55

Средний размер кристаллитов металлов в методе РФА рассчитывали по уравнению (2.1). Сравнение данных СЭМ и РФА позволяет заключить, что найденные микроскопически глобулы представляют собой агломераты, состоящие из более мелких базовых структур радиусом порядка десятков нанометров, что позволяет относить их к наноразмерным системам [217]. Кроме того, на рентгенограммах, полученных для медьсодержащих композитов (рис. 4.3*в*,*г*) найден пик, отвечающий линии (111) оксида меди (I). Вероятно, это связано с высокой химической активностью меди, изза которой часть наночастиц быстро окисляется в средах, содержащих



Рис. 4.2. Диаграммы распределения частиц металлов по размерам на срезе зерна металлсодержащих НК: *a*) Ag^{0} ·КУ-23, восстановитель $N_{2}H_{4}$; *б*) Ag^{0} ·КУ-23, восстановитель NaBH₄; *в*) Cu⁰·КУ-23, восстановитель Na₂S₂O₄; *г*) Cu⁰·КУ-23, восстановитель NaBH₄ (приповерхностный слой). Анализ проводили по 100 частицам.



Рис. 4.3. Рентгеновские дифрактограммы для металлсодержащих НК [191]: *a*) Ag^{0} ·KУ-23, восстановитель N₂H₄; *б*) Ag^{0} ·KУ-23, восстановитель NaBH₄; *в*) Cu⁰·KУ-23, восстановитель Na₂S₂O₄; *г*) Cu⁰·KУ-23, восстановитель NaBH₄.

кислород, что согласуется с данными по изменению площади поверхности частиц меди в кислой среде (табл. 3.1).

При сравнении размеров наночастиц, определенных разными физическими методами исследования, обнаружились определенные особенности. Так, самые малые частицы обнаружены методом СЭМ для нанокомпозита Ag·KУ-23 с восстановителем N_2H_4 (d = 150 нм). Размер определенный по методу РФА для этого материала также близок (d = 104 нм). Все остальные нанокомпозиты дают примерно равные размеры между собой как методом СЭМ (300÷400 нм), так и РФА (55÷63 нм), независимо от типа металла или восстановителя. По всей видимости, решающую роль в серебра изменении размера осаждаемого играет прекурсор KCl, используемый перед обработкой восстановителем N₂H₄ (табл. 2.3).

В процессе химического осаждения в ионообменную матрицу металл, как правило, осаждается в большем количестве на поверхности гранулы и его содержание несколько снижается в глубине. Радиальное распределение частиц металла, полученное энергодисперсионным анализом, приведено на рис. 4.4. Для большинства нанокомпозитов характерно незначительное снижение массовой доли осажденного в полимер металла от поверхности центру. Однако гранулы к для медьсодержащего композита, синтезированного боргидридом натрия (кривая 4), в приповерхностном слое содержится довольно большое количество осажденного металла, а при движении к центру гранулы содержание меди снижается более, чем в два раза, что, скорее всего, связано с быстрым течением реакции восстановления меди боргидридом натрия, в результате которой активно выделяющийся водород препятствует проникновению восстановителя в глубину зерна. При восстановлении серебра этот процесс замедлен [191].



Рис. 4.4. Распределение металла вдоль радиальной координаты R зерна металлсодержащих НК радиусом R_0 : 1) Ag⁰·KУ-23, восстановитель N₂H₄; 2) Ag⁰·KУ-23, восстановитель NaBH₄; 3) Cu⁰·KУ-23, восстановитель Na₂S₂O₄; 4) Cu⁰·KУ-23, восстановитель NaBH₄.

4.2. Влияние бифункциональной природы нанокомпозита на предельный диффузионный ток восстановления кислорода

Процесс электровосстановления молекулярного кислорода исследовали циклической вольтамперометрии хроноамперометрии методом И на c поляризацией единичного электроде зерна металлсодержащего нанокомпозита с матрицей в H⁺- или Na⁺-форме в водном 0.1 М растворе H₂SO₄ или Na₂SO₄ соответственно. Для сравнения на рис. 4.8 представлены циклические вольтамперные кривые электровосстановления кислорода на компактном медном электроде. Поскольку предельный ток по кислороду [139], существенно зависит OT гидродинамического режима поляризационные кривые снимали на вращающемся дисковом электроде с единичным зерном нанокомпозита при постоянной скорости вращения $\omega = 600$ об/мин. На потенциодинамических кривых (рис. 4.5 и 4.6) проявляется область диффузионного тока, что и определило потенциалы потенциостатической последующей поляризации получения ДЛЯ хроноамперометрических кривых. Волна в прямом направлении развертки, наблюдаемая на большинстве композитов, по всей видимости, связана с адсорбцией [218] кислорода на поверхности реакционных центров, как это $Me/M\Phi-4CK(H^+)/AY$. было обнаружено нанокомпозитов для Хроноамперограммы рис. 4.7 характеризуются быстрым спадом тока и его последующим постоянством в течение длительного периода времени, что говорит об отсутствии заметных фазовых превращений в композитах и позволяет определить значения предельного тока по кислороду (табл. 4.2).

Как известно [207], на компактных электродах предельный ток в кислородсодержащей среде определяется скоростью диффузии кислорода из объема раствора к поверхности электрода. При выбранных условиях эксперимента потенциодинамические кривые электровосстановления кислорода на компактном медном электроде обнаруживают четкое плато



Рис. 4.5. Циклические потенциодинамические кривые электровосстановления молекулярного кислорода на зерне серебросодержащего НК: *a*) Ag^{0} ·КУ-23(H⁺), восстановитель N₂H₄; *б*) Ag^{0} ·КУ-23(H⁺), восстановитель NaBH₄; *в*) Ag^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель NaBH₄; *в*) Ag^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель N₂H₄; *с*) Ag^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель NaBH₄. Растворы: *a*, *б* – 0.1 M H₂SO₄; *в*, *г* – 0.1 M Na₂SO₄. Скорость вращения электрода ω = 600 об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c, габаритная плотность тока рассчитана на геометрическую поверхность половины зерна НК, контактирующей с раствором. Вертикальными стрелками показаны потенциалы, использованные для получения для хроноамперограмм.



Рис. 4.6. Циклические потенциодинамические кривые электровосстановления молекулярного кислорода на зерне медьсодержащего НК: \hat{a}) Cu⁰·KУ-23(H⁺), восстановитель Na₂S₂O₄; δ) Cu⁰ KУ-23(H⁺), восстановитель NaBH₄; ϵ) Cu^0 ·КУ-23(Na⁺), восстановитель Na₂S₂O₄; *г*) Cu⁰·КУ-23(Na⁺), восстановитель NaBH₄. Растворы: $a, \delta - 0.1$ M H₂SO₄; b, c - 0.1 M Na₂SO₄. Скорость вращения электрода $\omega = 600$ об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c, габаритная плотность тока рассчитана на геометрическую поверхность половины HК, контактирующей с раствором. Вертикальными зерна показаны потенциалы, использованные для получения стрелками для хроноамперограмм.

предельного тока, изменяющееся от скорости вращения, что подтверждает внешнедиффузионную природу предельного тока (рис. 4.8).

Таблица 4.2

Габаритная плотность предельного тока i_{lim} электровосстановления кислорода на металлсодержащих нанокомпозитах Ag⁰·KУ-23 и Cu⁰·KУ-23 в H⁺- и Na⁺-формах. Скорость вращения электрода $\omega = 600$ об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c.

Нанокомпозит	-	$i_{\rm lim}, {\rm A/M}^2$		
	Восстановитель	Н ⁺ -форма	Na ⁺ -форма	
Аg ⁰ ·КУ-23	N_2H_4	35.4±1.0	37.5±1.5	
Аg ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	38.5±1.5	10.2±0.5	
Cu ⁰ ·КУ-23	$Na_2S_2O_4$	31.2±1.0	19.3±0.5	
Си ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	30.1 ± 1.0	10.5 ± 0.5	

В отличие от компактных нанокомпозитные электроды представляют собой пористые электроды с объемно распределенными нанодисперсными частицами металла. Следовательно, обнаруживаемый в диффузионной области максимальный ток может быть предельным только при полном вытеснении процесса на поверхность НК. Поскольку подвод кислорода осуществляется с фронтальной стороны, то на нанокомпозитных электродах со сдвигом потенциала в отрицательном направлении плотность тока будет приближаться к предельным значениям, при которых диффузионные затруднения и омические падения потенциала в порах НК будут минимальны [219]. Исследования, выполненные ранее [139] на единичных гранулах НК, показали, что электровосстановление кислорода в максимальном по кислороду режиме поляризации имеет диффузионную природу, хотя осложнено дополнительными предположительно внутренними процессами.

Для всех композитов с полимерной матрицей в H⁺-форме плотность предельного тока лежит в диапазоне 30.1÷38.5 A/м². Композиты Me·KУ-23 характеризуются высокой массовой долей по осажденному металлу, благодаря чему на них реализуется четырехэлектронный механизм



электровосстановления 4.7. Хроноамперограммы Рис. молекулярного $Ag^{0} \cdot K\dot{V} - 2\dot{3}(H^{+}),$ на зерне серебросодержащего (а) НК: 1) кислорода $Ag^{0}KY-23(H^{+}),$ восстановитель 2) восстановитель N_2H_4 : NaBH₄: 3) Ag^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель $N_{2}H_{4}$; 4) Ag^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель NaBH₄; медьсодержащего (б) НК: 1) Cu^{0} ·КУ-23(H⁺), восстановитель Na₂S₂O₄; 2) Cu^{0} ·КУ-23(H⁺), восстановитель NaBH₄; 3) Cu^{0} ·КУ-23(Na⁺), восстановитель $Na_2S_2O_4$; 4) Cu⁰·KУ-23(Na⁺), восстановитель NaBH₄. Скорость вращения электрода $\omega = 600$ об/мин, скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c.



Рис. 4.8. Циклические потенциодинамические кривые электровосстановления молекулярного кислорода на компактном медном электроде в растворе 0.1 M H_2SO_4 при разных скоростях вращения ω , об/мин: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 600; 4 – 900; 5 – 1200. Скорость развертки потенциала v = 0.002 B/c.

восстановления кислорода. Плотность предельного тока для таких нанокомпозитов в H⁺-форме практически не зависит от размеров наночастиц металлов, что отвечает условиям внешнедиффузионного процесса.

Заметно более низкие значения плотностей предельного тока характерны для нанокомпозитов в Na⁺-форме. Для медьсодержащих композитов характерно окисление наночастиц с образованием малорастворимого оксида Cu₂O, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Оксидные продукты также способны принимать участие в катодном процессе:

$$Cu^{0} + OH_{a\partial c}^{-} \rightarrow CuOH_{a\partial c} + e^{-}, \qquad (4.1)$$

$$2\mathrm{CuOH}_{abc} \to \mathrm{Cu}_{2}\mathrm{O}_{mb} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}, \qquad (4.2)$$

$$Cu_2O+2H^++2e^- \rightarrow Cu^0+H_2O \tag{4.3}$$

Согласно (3.5) экспериментально измеряемая величина плотности предельного тока определяется стадией внешней диффузии, но влияние будут оказывать и внутренние стадии. Твердофазные продукты окисления воздействуют внутридиффузионного металлов на скорость переноса кислорода. Кроме того, при химическом получении НК на реакционной поверхности наночастиц металлов могут адсорбироваться специфические продукты окисления сложных восстановителей (NaBH₄ [220], Na₂S₂O₄ [221]). К примеру, процесс восстановления ионов металлов боргидридом натрия достаточно сложен и зависит от многих факторов, однако в общем случае в щелочном растворе стехиометрическую схему реакции можно записать в виде:

$$nAg_{2}O+BH_{4}^{-}+(4-n)H_{2}O=2nAg+B(OH)_{4}^{-}+(4-n)H_{2},$$
 (4.4)

 $2CuO+BH_4^{-}+2H_2O=2Cu+B(OH)_4^{-}+2H_2,$ (4.5)

где $4 > n \ge 2$ [220]. Специфически адсорбирующиеся продукты могут тормозить внутреннюю кинетическую стадию и понижать тем самым величину измеряемой плотности тока. Восстановление наночастиц гидразином N₂H₄ приводит к образованию простых летучих веществ N₂ и H₂:

$$N_2H_4 \to N_2 \uparrow +2H_2 \uparrow. \tag{4.6}$$

95

Продукты реакции не адсорбируются на поверхности реакционных центров, благодаря чему экспериментально фиксируемая плотность предельного тока $i_{\text{lim}} = 37.5 \text{ A/m}^2$ на композите Ag·KV-23(Na⁺) близка к значениям для H⁺-формы нанокомпозита (табл. 4.2).

4.3. Выводы

1. Предельный ток по кислороду, полученный на единичном сферическом зерне НК в потенциодинамическом режиме поляризации, практически не зависит от размера частиц металла (Ag, Cu) и ионной формы (H⁺, Na⁺) полимерной матрицы (КУ-23) и соответствует лимитирующей стадии внешнедиффузионного переноса кислорода в случае отсутствия существенного влияния внутренних стадий.

2. Хроноамперограммы, снятые при потенциалах предельных токов, указывают на отсутствие заметных фазовых превращений в нанокомпозите. Значение плотности предельного тока на таких композитах близко к значениям на компактном серебре и меди, что указывает на четырехэлектронный механизм реакции восстановления кислорода.

3. Наибольшие значения плотности предельного тока характерны для нанокомпозитов с матрицей Н⁺-форме. В условиях появления осложняющих факторов, таких как твердофазные оксиды или специфически адсорбированные продукты окисления восстановителей, на нанокомпозитах с матрицей в Na⁺-форме фиксируются пониженные значения плотностей тока.

Глава 5. ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ КИСЛОРОДА ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ КАТОДНО-ПОЛЯРИЗУЕМОГО НАНОКОМПОЗИТА

В данной главе представлены результаты исследования динамики редокс-сорбции кислорода из проточной дистиллированной воды на зернистом слое катодно-поляризуемого нанокомпозита металл (Ag, Cu) – сульфокатионообменник КУ-23 с учетом размерного и ионообменного факторов. Процесс проводили в режиме предельного диффузионного тока по кислороду в одно- и многоступенчатых сорбционно-мембранных электролизерах.

5.1. Динамика редокс-сорбции кислорода на одноступенчатом катоднополяризуемом зернистом слое нанокомпозита

Как показано в предыдущей главе, на единичном зерне НК при катодной поляризации наблюдается наличие предельного тока, лимитируемого стадией внешней диффузии. Скорость восстановления кислорода при этом приближается к значениям, характерным для компактных металлических электродов.

Первоначально редокс-сорбция кислорода, растворенного в воде проводилась при катодной поляризации сплошного зернистого слоя нанокомпозитов $Ag^{0}(Cu)^{0}$ КУ-23 с матрицей в различной ионной форме (H^{+} , Na⁺), аналогичных используемым в главе 4 настоящей работы, в сорбционномембранном электролизере, общая схема которого представлена на рис. 2.7. Параметры работы электролизера были рассчитаны по модели внешнедиффузионного переноса кислорода, которая была разработана ранее и подробно изложена в [222]. Рассмотрим основные её подходы для обоснования экспериментальных данных.

Для описания диффузии кислорода к зернам можно воспользоваться известным уравнением для плотности предельного диффузионного тока [94]

$$i_{\rm lim} = \frac{zFDc_0}{\delta},\tag{5.1}$$

где z – число электронов, равное 4 для реакции восстановления кислорода до воды; F – постоянная Фарадея; D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного слоя; c_0 – концентрация кислорода в растворе.

Толщина диффузионного слоя δ при протоке воды через слой НК зависит от скорости протока и практически всегда оказывается одного порядка с величиной радиуса R_0 зерна НК. Поэтому геометрическая форма должна быть учтена при нахождении i_{lim} и δ . Согласно [223]

$$i_{\rm lim} = \frac{zFDc_0}{\delta} \left(1 + \frac{\delta}{R_0} \right)$$
(5.2)

для частиц сферической симметрии.

На зернистом слое нанокомпозита в условиях стационарного внешнедиффузионного переноса кислорода к поверхности зерен уравнение материального баланса имеет вид [222]

$$u\frac{dc(y)}{dy} = -\frac{3\varpi i(y)}{zFR_0},$$
(5.3)

где c(y) и i(y) – концентрация растворенного в воде кислорода и плотность поляризующего тока соответственно на расстоянии *y* от верхнего (на входе раствора) уровня зернистого слоя, \mathfrak{E} – доля объема, занимаемая зернами.

В предельном диффузионном режиме плотность поляризующего тока равна плотности предельного диффузионного тока по кислороду $i(y) = i_{lim}(y)$. В этом случае согласно (5.2)

$$i_{\rm lim}\left(y\right) = \frac{zFD}{\delta} \left(1 + \frac{\delta}{R_0}\right) c\left(y\right)$$

уравнение баланса (5.3) принимает вид

$$u\frac{dc(y)}{dy} = -\frac{3\alpha D}{R_0 \delta} \left(1 + \frac{\delta}{R_0}\right) c(y).$$
(5.4)

$$c(y) = c_0 \exp(-Ay), \qquad (5.5)$$

$$i_{\rm lim}(y) = i_{\rm lim}(0) \exp(-Ay), \qquad (5.6)$$

где *i*_{lim}(0) – плотность предельного диффузионного тока на поверхности зерен НК на верхнем уровне зернистого слоя (на входе раствора). Постоянная *А* вычисляется по формуле

$$A = \frac{3\varpi i_{\rm lim}(0)}{zFuR_0c_0}.$$
 (5.7)

Сила тока, необходимая для восстановления кислорода на слое высотой *y*, равна

$$I(y) = I_{\rm com} \left[1 - \exp(-Ay) \right], \tag{5.8}$$

где $I_{\rm com}$ – общий (полный) ток, необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя ($y \to \infty$),

$$I_{\rm com} = zFSuc_0, \tag{5.9}$$

в котором *S* – площадь сечения зернистого слоя.

При гальваностатической поляризации максимально допустимая плотность стационарного тока i_{st} не может превышать плотность предельного диффузионного тока на конце зернистого слоя высотой ℓ , т.е. на выходе кислорода из слоя, как это представлено на рис. 5.1. В таком случае относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя и плотность стационарного тока выражаются уравнением

$$\frac{c(\ell)}{c_0} = \frac{i_{st}(\ell)}{i_{\rm lim}(0)} = \frac{1}{1+A\ell},$$
(5.10)

а сила стационарного тока

$$\frac{I_{st}\left(\ell\right)}{I_{com}} = \frac{A\ell}{1+A\ell}.$$
(5.11)

Увеличение степени редокс-сорбции в таких условиях возможно путем



Рис. 5.1. Схема распределения плотности тока *i* и концентрации окислителя с по высоте ℓ зернистого слоя НК в предельном диффузионном и гальваностатическом режимах поляризации: а $-i/i_{\text{lim}}(0)$, б $-c/c_0$; 1 – режим предельного диффузионного тока; 2 – гальваностатический режим поляризации [223].

увеличения силы тока, задаваемого на зернистый слой, но имеет ограничение по плотности предельного диффузионного тока на конце слоя (на выходе воды из слоя). Основные характеристики проводимого в гальваностатическом режиме процесса можно рассчитать при условии расчета коэффициента *A* по уравнению (5.7).

Параметры работы электролизера, теоретически рассчитанные по модели внешнедиффузионного переноса кислорода при гальваностатической поляризации, приведены в табл. 5.1. Экспериментальное значение плотности предельного тока при скорости протока воды $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с было взято из работы [223], в которой нанокомпозиты металл-ионообменник готовились к экспериментальным исследованиям путем многократной электрохимической тренировки для того, чтобы материалы содержали как можно меньше окисленных соединений металлов. Толщину диффузионного слоя для данной скорости протока получали из уравнения (5.2). Переход к расчетам параметров электролизера при других скоростях протока выполняли, используя соотношение [224]

$$\frac{u_1^{1/3}}{u_2^{1/3}} = \frac{\delta_2}{\delta_1}.$$
 (5.12)

Таблица 5.1.

Расчетные показатели электровосстановления кислорода на зернистом слое нанокомпозита металл-ионообменник с различной скоростью протока воды. Высота слоя $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$ м, сечение $S = 1.1 \cdot 10^{-4}$ м², $\alpha = 0.63$, $R_0 = 6 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³.

Скорость	Толщина	Плотность	Постоян-	Общий	Стационар-	Относительный
протока	диффузион-	предель-	ная в	ток,	ный ток,	уровень
$u \cdot 10^2$, м/с	ного слоя	ного тока в	уравнении	рассчитан-	рассчитан-	концентрации
	δ ·10 ⁴ , м	лобовом	(5.7)	ный по	ный по	кислорода
		слое	$A \cdot 10^2$, m ⁻¹	уравнению	уравнению	на выходе из
		$i_{\rm lim}(0), {\rm A/m}^2$		(5.9)	(5.11)	зернистого слоя,
				I_{com} ·10 ³ , A	$I_{st}^{\text{calc}} \cdot 10^3$, A	рассчитанный по
					51	уравнению (5.10)
						$c(\ell)/c_{_0}$
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 [223]	0.151	22.8	10.8	0.52

С увеличением скорости протока воды происходит уменьшение толщины диффузионного слоя вокруг каждого сферического зерна нанокомпозита, из-за чего происходит повышение плотности предельного диффузионного тока, рассчитываемой по уравнению (5.1), что в свою очередь уменьшает постоянную *A*, рассчитываемую по уравнению (5.7). Таким образом, при увеличении скорости протока воды возрастает также и уровень концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя нанокомпозита, рассчитываемый по уравнению (5.10).

При гальваностатической поляризации сплошного зернистого слоя стационарным током от единого катода концентрация кислорода по высоте электролизера будет изменяться линейно. В таком случае задавать ток предельным можно только исходя из концентрации кислорода на выходе из слоя НК, поскольку в противном случае весь остальной слой будет поляризоваться в режиме сверхпредельного по кислороду тока, что будет приводить к электролитическому разложению воды с выделением газообразного водорода. В случае поляризации зернистого слоя предельным током для его нижней части, на всем остальном слоя поляризация будет проходить в смешанном диффузионнокинетическим контролем.

Выходные кривые редокс-сорбции растворенного в воде кислорода и рН воды на выходе при катодной поляризации сплошного зернистого слоя нанокомпозитов Ag⁰·KУ-23 и Cu⁰·KУ-23 в H⁺- и Na⁺-формах, полученных разными восстановителями, представлены на рис. 5.2-5.3. Проведение процесса на нанокомпозитах Ag·KУ-23 при гальваностатической поляризации показывает удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов С теоретическими расчетами (рис. 5.2*a*). Уровень концентрации кислорода на выходе из слоя практически постоянен в течение всего эксперимента. Изменение водородного показателя воды от времени эксперимента имеет хорошо выраженную зависимость от состояния ионной формы матрицы (рис. 5.26). Для композитов в H^+ -форме pH воды на выходе остается на уровне pH входной воды. Композиты, взятые в Na⁺-форме, в начале эксперимента подщелачивают воду до рН 9.5. С течением времени рН среды снижается практически ДО



Рис. 5.2. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(\ell)/c_0 - t$ (*a*) и pH (*б*)

воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя НК Ag^{0} ·КУ-23: 1 – H⁺-форма, 2 – Na⁺-форма, восстановитель – N₂H₄; 3 – H⁺-форма, 4 – Na⁺-форма, восстановитель NaBH₄. Пунктиром обозначены: *a* – относительный уровень концентрации кислорода, рассчитанный по уравнению (5.10); δ – pH исходной воды. Скорость протока воды *u* = 0.23 · 10⁻² м/с.



Рис. 5.3. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(\ell)/c_0 - t$ (*a*) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя HK Cu⁰·KУ-23: 1 – H⁺-форма, 2 – Na⁺-форма, восстановитель – Na₂S₂O₄; 3 – H⁺-форма, 4 – Na⁺-форма, восстановитель NaBH₄. Пунктиром обозначены: *a* – относительный уровень концентрации кислорода, рассчитанный по уравнению (5.10); δ – pH исходной воды. Скорость протока воды $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с.

уровня входящей в электролизер воды.

Для нанокомпозитов Cu⁰·KУ-23 уровень кислорода на выходе в течение эксперимента растет, постепенно достигая постоянного значения (рис. 5.3a). Водородный показатель выходящей из электролизера воды изменяется от времени проведения процесса так же, как это было зафиксировано на серебросодержащих композитах (рис. 5.36). Результаты поляризации в гальваностатическом режиме, соответствующем предельному диффузионному току на конце зернистого слоя НК, представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2.

Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов Me⁰·KУ-23 с разной ионной формой матрицы. Высота слоя $\ell = 6 \cdot 10^{-2}$ м; сечение $S = 1.1 \cdot 10^{-4}$ м²; $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³; pH воды на входе 5.7; $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с. Расчетный стационарный ток $I_{st}^{calc} = 10.8 \cdot 10^{-3}$ А; экспериментально заданный стационарный ток $I_{st}^{exper}(\ell) = 11 \cdot 10^{-3}$ А. Рассчитанный по уравнению (5.10) уровень концентрации кислорода на выходе $c(\ell)/c_0 = 0.52$. Время эксперимента 35 ч.

Нанокомпозит	Восстано- витель	Средний размер частиц металла <i>d</i> , нм		рН волы	Относительный уровень концентрации
		СЭМ	РФА	на выходе	кислорода на выходе из зернистого слоя $c(\ell)/c_0$
Ag ⁰ ·КУ-23(H ⁺)	N_2H_4	150±50	104	6.5±0.5	$0.47{\pm}0.06$
$Ag^{0} \cdot KY - 23(Na^{+})$	N_2H_4	150±50	104	8.5±1.1	$0.50{\pm}0.07$
Ag ⁰ ·КУ-23(H ⁺)	NaBH ₄	300±100	63	5.5±0.9	0.55 ± 0.06
$Ag^0 \cdot KY - 23(Na^+)$	NaBH ₄	300±100	63	7.1±0.7	$0.50{\pm}0.07$
Cu ⁰ ·КУ-23(H ⁺)	$Na_2S_2O_4$	400±100	62	6.0±0.3	0.41±0.03
Cu ⁰ ·КУ-23(Na ⁺)	$Na_2S_2O_4$	400±100	62	7.8±1.1	0.44±0.05
$Cu^0 \cdot KY - 23(H^+)$	NaBH ₄	400±150	55	6.1±0.5	0.35±0.02
$Cu^0 \cdot KY - 23(Na^+)$	NaBH ₄	400±150	55	7.5±0.6	0.30±0.04

К периоду завершения эксперимента имеет место стабилизация экспериментальных значений $c(\ell)/c_0$. Для серебросодержащих

нанокомпозитов экспериментальные значения степени редокс-сорбции $c(\ell)/c_0 = 0.47 \div 0.55$ близки к теоретически рассчитанному значению $c(\ell)/c_0 = 0.52$, причем, уменьшение размера наночастиц серебра вдвое (табл. 5.2) для нанокомпозитов, синтезированных различными восстановителями, практически не изменяет выходной уровень кислорода.

Более низкий уровень содержания кислорода на выходе из зернистого слоя характерен для медьсодержащих нанокомпозитов, для которых $c(\ell)/c_0 = 0.30\div0.44$. Различие экспериментальных результатов с теоретически рассчитанным значением связано, скорее всего, с влиянием внутренних стадий. Основанием такого предположения является то, что зернистый слой поляризовался в гальваностатическом режиме током, являющимся предельным лишь на конце этого слоя (рис. 5.4). Основная часть слоя поляризуется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и вклад вносят внутренние стадии согласно уравнению (3.5).

Как было установлено ранее [140-141], при катодной поляризации серебра И меди В кислых растворах имеет место комплекс электрохимических процессов, кроме восстановления кислорода, включающих в себя ионизацию металла и восстановление продуктов его окисления. Скорость саморастворения этих двух металлов различна и возрастает при переходе к наноразмерному состоянию частиц [140].

Рост скорости саморастворения при переходе от объемного металла к нанокомпозиту связан с влиянием размерного фактора, заключающегося в изменении равновесного потенциала наночастицы относительно её компактного состояния [19]

$$E_r = E^0 - \frac{2\sigma V_m}{zFr} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me}, \qquad (5.13)$$

где E_r – равновесный потенциал наночастицы металла, E^0 – стандартный потенциал компактного металлического электрода, σ – обратимая работа образования единицы поверхности металла; V_m – мольный объем металла, r – радиус кривизны поверхности, a_{Me} – активность ионов металла в растворе.



Рис. 5.4. Распределение концентрации *с* кислорода по высоте *у* зернистого слоя при гальваностатической поляризации током *I*_{st}.

Уменьшение размера приводит к смещению потенциала наночастиц металла В отрицательном направлении, ЧТО увеличивает скорость саморастворения. Кроме того, ранее (глава 3) было отмечено возрастание каталитической активности наночастиц В отношении растворенного кислорода, которая в свою очередь также ускоряет саморастворение (рис. 5.5). Соответственно, это сказывается на участии материала НК в восстановлении кислорода. Для металла высокой С скоростью саморастворения (медь) это участие больше. Следовательно, разная химическая активность нанокомпозитов серебра и меди является тем фактором, который определяет различие в уровнях $c(\ell)/c_0$. Можно предположить, что при дальнейшем проведении процесса уровень кислорода на выходе из слоя будет продолжать расти по мере химического окисления наночастиц и достигнет в конечном счете таких же значений, какие зафиксированы на серебросодержащем нанокомпозите.

В целом систему процессов, происходящих в сорбционно-мембранном электролизере при поляризации, можно представить как совокупность электродных и ионных процессов (рис. 5.6). На аноде с засыпкой зернистого слоя сульфокатионообменника КУ-23 в H⁺-форме при стационарном токе происходит реакция разложения воды

$$2H_2O \xrightarrow{I_{st}} O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^-.$$
(5.14)

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

$$O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \xrightarrow{I_{st}} 2H_2O.$$
 (5.15)

На основной части слоя будет идти реакция окисления частиц металла кислородом. Возможные пути протекания процесса восстановления кислорода на зернистом слое нанокомпозита Cu⁰·KУ-23 при гальваностатической поляризации можно представить в виде схемы [94]



Рис. 5.5. Влияние размерного фактора на скорость саморастворения i_c наноразмерных металлов при катодной поляризации в процессе восстановления кислорода: 1 – катодная кривая восстановления кислорода на компактном металле; 2 – катодная кривая восстановления кислорода на дисперсном металле; 1' – анодная кривая ионизации металла из компактного состояния; 2' – анодная кривая ионизации металла из дисперсного состояния. i_{lim} – предельный диффузионный ток; $i_{c,1}$ – ток саморастворения компактного металла; $i_{c,2}$ – ток саморастворения дисперсного металла.



Рис. 5.6. Схема процессов в сорбционно-мембранном электролизере с засыпкой зернистого слоя нанокомпозита Me⁰·KУ-23(H⁺): А – анод; К – катод; МК – сульфокатионообменная мембрана.


На слое в области поляризации предельным током электрохимическое восстановление кислорода проходит до воды (H^+ -форма HK) или до анионов OH⁻ (Na⁺-форма HK). При окислении наночастиц меди на зернистом слое, поляризующемся током в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, образуются оксиды переменного состава Cu_xO_y, которые могут растворяться при катодной поляризации или переходить в оксиды Cu₂O (CuO).

Обнаруженное при поляризации нанокомпозитов в Na⁺-форме уменьшение pH воды на выходе из зернистого слоя до значений, близких к входным в слой, связано с постепенным переходом матрицы в H⁺-форму за счет вытеснения катионов Na⁺ постоянно поступающими из анодных отделений ионами H⁺, электролитически образующимися при анодном разложении воды.

5.2. Динамика редокс-сорбции на ступенчато-поляризуемом зернистом слое нанокомпозита

Повышение степени редокс-сорбции кислорода в сорбционномембранных электролизерах, без добавления дополнительного загружаемого материала, возможно добиться путем увеличения задаваемого стационарного тока. Для этого необходимо проводить поляризацию зернистого слоя НК током, значения которого приближены к предельным диффузионным по кислороду. Решить эту проблему возможно путем разделения слоя НК на отдельные малые по высоте ступени и поляризации каждой из этих ступеней собственным стационарным током. Для зернистого слоя с общей высотой L, поделенного на отдельные ступени с высотой $\ell = \frac{L}{n}$, где n – число ступеней, плотность тока на *j*-ой ступени будет *i_j*. Распределение концентрации кислорода в области $(j-1)\ell \le y \le j\ell$ найдено из уравнения баланса (5.3) с краевым условием $c[(j-1)\ell] = c_{j-1}$. Плотность предельного тока выражается через уравнение (5.2).

На выходе из зернистого слоя концентрация кислорода будет находиться по формуле

$$\frac{c(L)}{c_0} = \left(1 + A\frac{L}{n}\right)^{-n}.$$
(5.17)

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

$$\frac{I_{st}(L)}{I_{com}} = 1 - \left(1 + A\frac{L}{n}\right)^{-n}.$$
(5.18)

Соответственно, силу стационарного тока, задаваемого на каждую *j*-ступень, можно найти по формуле [137]

$$I_{j} = I_{com} A \frac{L}{n} \left(1 + A \frac{L}{n} \right)^{-j}.$$
 (5.19)

Задаваясь определенной концентрацией кислорода на выходе $c(L)/c_0$, можно подобрать оптимальные размеры зернистого слоя из соотношения между общей высотой *L* и числом ступеней *n*:

$$L = \frac{n}{A} \left[\left[\frac{c_0}{c(L)} \right]^{1/n} - 1 \right].$$
(5.20)

Параметры работы электролизера, теоретически рассчитанные по модели многоступенчатой поляризации предельными токами, приведены в табл. 5.3.

В случае сохранения общей высоты зернистого слоя при увеличении числа ступеней наблюдается рост стационарного тока I_{st} , который в пределе должен приближаться к общему току I_{com} (табл. 5.3), а также наблюдается

уменьшение относительного уровня концентрации растворенного кислорода на выходе.

Таблица 5.3.

Расчетные значения стационарного тока $I_{st}^{calc}(L)$ и относительной концентрации кислорода $c(L)/c_0$ от числа ступеней *n* при параметрах эксперимента $I_{com} = 63 \cdot 10^{-3}$ А; постоянная A = 0.151 см⁻¹; $i_{lim}(0) = 1$ А/м²; $S = 3 \cdot 10^{-4}$ м²; $L = 10.5 \cdot 10^{-2}$ м. концентрация кислорода в исходной воде $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³.

Число ступеней, <i>n</i>	Стационарный ток, расчет по уравнению (5.15) $I_{st}^{calc}(L) \cdot 10^{3}$, А	Относительный уровень кислорода на выходе из зернистого слоя НК, расчет по уравнению (5.14) $c(L)/c_0$
1	39	0.40
2	43	0.32
7	48	0.25
21	49	0.23

В отличие от гальваностатической поляризации непрерывного слоя, описанной выше, в случае многоступенчатого электролизера концентрация кислорода будет уменьшаться нелинейно, что связано с экспоненциальным распределением концентрации и предельного диффузионного тока по высоте слоя, разделенного на малые по высоте участки (рис. 5.7).

Таблица 5.4

Расчетные значения стационарного тока $I_{st}^{\text{cale}}(L)$, задаваемого на каждую ступень, и относительные концентрации кислорода $c(L)/c_0$ на выходе из ступеней.

Номер	Стационарный ток, расчет по уравнению	Относительный уровень кислорода на выхоле из ступени	
ступени	(5.15), $I_{st}^{calc}(L) \cdot 10^3$, A	расчет по уравнению (5.14), $c(L)/c_0$	
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	



Рис. 5.7. Расчетное распределение стационарного тока $I_{\rm st}$ по ступеням электролизера при параметрах эксперимента $I_{com} = 63 \cdot 10^{-3}$ А; постоянная A = 0.151 см⁻¹; $i_{\rm lim}(0) = 1$ А/м²; высота каждой ступени $\ell = 1.5 \cdot 10^{-2}$ м; $S = 3 \cdot 10^{-4}$ м²; $L = 10.5 \cdot 10^{-2}$ м. Концентрация кислорода в исходной воде $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³.

Динамику процесса редокс-сорбции кислорода в режиме поляризации, приближенном к предельному диффузионному по кислороду по всей высоте зернистого слоя, исследовали в многоступенчатом сорбционно-мембранном электролизере, схема которого представлена на рис. 2.8. Катодное отделение такого электролизера представляет собой несколько последовательно соединенных гидравлически камер (ступени), каждая из которых имеет свою систему поляризации. Электрический ток подается перпендикулярно протоку воды. Выходная кривая редокс-сорбции кислорода из воды и изменение pH в процессе электрохимической поляризации нанокомпозита Cu⁰·KУ-23(H⁺) в двухкамерном семиступенчатом электролизере представлены на рис. 5.8. Результаты послойной поляризации представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5.

Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов НК Cu⁰·KУ-23(H⁺) в двухкамерном семиступенчатом электролизере. Сечение слоя $S = 3 \cdot 10^{-4}$ м², концентрация кислорода в исходной воде $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, рН воды на входе 5.7, $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с. Расчетный стационарный ток $I_{st}^{calc}(L) = 48 \cdot 10^{-3}$ А, экспериментально заданный стационарный ток $I_{st}^{exper}(L) = 42 \cdot 10^{-3}$ А. Время эксперимента 150 ч.

Высота слоя <i>L</i> ·10 ² , м	Число ступеней электро- лизера <i>n</i>	Высота каждой ступени $\ell \cdot 10^2$, м	Общий ток <i>I_{com}</i> ·10 ³ , А	Относительный уровень концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя HK $c(L)/c_0$		
				Расчет по уравнению (5.17)	Расчет по эксперимен- тальному току	Эксперимент
10.5	7	1.5	63	0.25	0.30	0.30±0.05

В начальный период эксперимента (t < 50 ч) уровень кислорода на выходе растет аналогично тому, как это происходит при редокс-сорбции на неполяризуемом слое (рис. 5.8*a*). По мере химического окисления наночастиц и снижения вклада внутренних стадий наступает проскок кислорода в



Рис. 5.8. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(L)/c_0-t$ (*a*) и pH (*б*) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя HK Cu⁰·KУ-23(H⁺) в 2-камерном 7-ступенчатом электролизере: 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током; $I_{st}^{exper}(L) = 42 \cdot 10^{-3}$ A; 3 – $c(L)/c_0$ согласно экспериментальному стационарному току; 4 – $c(L)/c_0$ согласно расчетному току. Параметры электрохимической поляризации зернистого слоя приведены в табл. 5.5.

вытекающую из зернистого слоя воду, и при дальнейшей поляризации (50÷150 ч) степень редокс-сорбции остается на практически постоянном уровне, который близок к рассчитанному значению. Водородный показатель воды на выходе остается близким к pH входной воды (рис. 5.86), поскольку необходимые для электровосстановления ионы водорода поступают в эквивалентном протекающему току количестве от анодного окисления молекул воды, проходя в качестве противоионов по фиксированным группам катионообменника в анодной и композита в катодной камерах.

Проведение процесса редокс-сорбции при катодной поляризации двухкамерного электролизера токами, многоступенчатого близкими К предельным, было осложнено выделением водорода, что связано С технической сложностью поляризации зернистого слоя. Экспериментальное исследование процесса в трехкамерном электролизере позволило получить более устойчивые (без заметного выделения водорода), чем в двухкамерном, показания кислородомера. Выходная кривая редокс-сорбции кислорода из И изменение рН в процессе электрохимической воды поляризации Cu^{0} ·KY-23(H⁺) нанокомпозита В трехкамерном семиступенчатом электролизере представлены на рис. 5.9. Результаты послойной поляризации представлены в табл. 5.6.

Несмотря на поляризацию зернистого слоя током, составляющим 70% от максимально возможного, относительная концентрация O_2 в воде на выходе из зернистого слоя остается такой же, как и на двухкамерном аппарате. Это подтверждает предположение о большой роли внутренних стадий в случае проведения процесса в диффузионно-кинетическом режиме, при котором процесс окисления частиц меди происходит замедленно. При этом конечный продукт окисления (оксид меди (II)) распределен по грануле НК с отсутствием четко выделяемого фронта (рис. 5.10).



Рис. 5.9. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(L)/c_0-t$ (*a*) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя HK Cu⁰·KУ-23(H⁺): в 3-камерном 7-ступенчатом электролизере: 1 – бестоковая кривая; 2 – кривая под током; $I_{st}^{exper}(L) = 33 \cdot 10^{-3}$ A; 3 – $c(L)/c_0$ согласно экспериментальному стационарному току; 4 – $c(L)/c_0$ согласно расчетному току. Параметры электрохимической поляризации зернистого слоя приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6.

Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокомпозитов НК Cu⁰·KУ-23(H⁺) в трехкамерном семиступенчатом электролизере. Сечение слоя $S = 3 \cdot 10^{-4}$ м²; концентрация кислорода в исходной воде $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³; рН воды на входе 5.7; $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с. Расчетный стационарный ток $I_{st}^{calc}(L) = 48 \cdot 10^{-3}$ А; экспериментально заданный стационарный ток $I_{st}^{exper}(L) = 33 \cdot 10^{-3}$ А. Время эксперимента 150 ч.

Высота слоя <i>L</i> ·10 ² , м	Число ступеней электро- лизера <i>n</i>	Высота каждой ступени $\ell \cdot 10^2$, м	Общий ток I _{com} ·10 ³ , А	Относительный уровень концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя НК $c(L)/c_0$		
				Расчет по уравнению (5.17)	Расчет по эксперимен- тальному току	Эксперимент
10.5	7	1.5	63	0.25	0.47	0.30±0.05

На рис. 5.11 представлены срезы зерен НК по ступеням реактора после его поляризации в режиме диффузионно-кинетического контроля в течение 150 часов. Видно, что в верхних частях зернистого слоя (на входе воды, содержащей кислород) зерна практически полностью окислены, в нижних затронуты только приповерхностные слои зерен. Эти фотографии ещё раз подтверждают, что восстановление кислорода происходит не только под действием электрического тока, но и дополнительно дисперсной медью в нанокомпозите высокой емкости. С течением времени реакционные центры материала окисляются и его химическая активность падает, за счет чего процесс сводится к электрохимическому восстановлению кислорода. Уровень концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя в таких стабилизируется, условиях И кислород В основном продолжает восстанавливаться электрохимически.

5.3. Практическое применение полученных результатов

Полученные выше результаты позволяют теоретически оценить и организовать процесс практически полного удаления растворенного кислорода из воды на послойно поляризуемом нанокомпозите с предельно



Рис. 5.10. Фотографии срезов зерен нанокомпозита Cu⁰·KУ-23: *a*) $c_0 = 0$ моль/см³, I = 0, t = 0; *б*) $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, $I/I_{\text{lim}} = 0.7$, t = 150 ч. y = 0.



Рис. 5.11. Срезы зерен нанокомпозита по ступеням реактора после его поляризации в течение 150 часов.

малой общей высотой зернистого слоя, т.е. разработать основы электрохимической технологии и создать электрохимическую установку для глубокого обескислороживания воды в открытой (проточной) системе.

Ha рис. 5.14 приведена схема комбинированных проточных сорбционно-мембранных электролизеров с насадкой нанокомпозита и фильтрами дополнительными для доочистки воды OT примесей. Технологическая схема состоит из системы последовательных фильтров: 1 – механический для удаления механических примесей из воды, 2 – сорбционный (угольный марки БАУ) для удаления органических и неорганических примесей, 3 – ионообменный фильтр смешанного действия ФСД для обессоливания воды, 4, 5, 6, 7, 8 – проточные 7-ступенчатые электролизеры (фильтры) с насадкой зернистого слоя нанокомпозита медьионообменник КУ-23 15/100 для удаления растворенного в воде кислорода, 4′, 5′, 6′, 7′, 8′ - источники питания (ИППТ Б-47), 9 – ионообменный фильтр ФСД.

Фильтры 1, 2, 3 и 9, указанные на технологической схеме, представляют собой пластмассовые цилиндры с полым барабаном внутри, заполненные соответствующим фильтрующим материалом. Диаметр цилиндра 6·10⁻² м, высота 20·10⁻² м, объем, заполняемый фильтрующим материалом 0.55 л.

В случае дробления зернистого слоя на отдельные малые по высоте участки, поляризуемые каждый своим предельным диффузионным током по кислороду, возможно достижение предельно низкого уровня обескислороживания в проточных системах. В промышленном варианте целесообразна комбинация из нескольких многоступенчатых сорбционномембранных электролизеров. Расчет показывает, что содержание кислорода в прохождения через 5 последовательных проточных 7воде после ступенчатых электролизеров общей высотой 60 см не превышает 2 мкг/л (табл. 5.6), что, например, позволяет уменьшить суммарную высоту слоя с 1.20 м для 2-х ступенчатого электролизера [137] с сохранением указанного уровня редокс-сорбции. Применять одноступенчатый электролизер, поляризуемый предельным током на конце слоя, для достижения такой глубины обескислороживания невозможно, поскольку потребуется взять зернистый слой бесконечно большой высоты.

Достигнуть такого высокого уровня обескислороживания воды не удавалось ранее ни одним из известных методов электрохимического восстановления кислорода, в частности [174-182]. Для реализации уровня обескислороживания воды, требуемого в промышленности и составляющего 10 мкг/л (10 ppb), достаточно ограничиться 33-ступенчатым электролизером общей высотой 0.50 м.

Таблица 5.6

Характеристика работы сорбционно-мембранного электролизера с насадкой зернистого нанокомпозита Cu⁰·KУ-23 при ступенчатой катодной поляризации.

Номер ступени <i>j</i>	Общая высота зернистого слоя	Сила тока на ступень по уравнению (5.19)	Степень обескислороживания $\frac{c_0 - c(L)}{c}, \%$	Концентрация O ₂ в воде на выходе из зернистого слоя по уравнению (5.17)
	$L \cdot 10^2$, m	$I_{j,st}$ ·10 ³ , A		<i>c</i> (<i>L</i>), 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
40	60.0	0.004	99.97	0.002



Рис. 5.14. 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 4⁷-8⁷; 10 – кислородомер; 11 – pH-метр; 12 – краны; 13 – емкость с исходной водой; 14 – емкость для сбора воды.

5.4. Выводы

1. При гальваностатической поляризации зернистого слоя нанокомпозита металл—ионообменник предельным диффузионным током для выходной части электролизера большая часть материала поляризуется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, и на уровень концентрации кислорода, выходящей из электролизера, большую роль оказывают внутренние стадии.

2. Степень редокс-сорбции кислорода при поляризации нанокомпозитов с течением времени достигает стационарных значений. Для серебросодержащих нанокомпозитов уровень содержания кислорода на выходе из зернистого слоя близок к теоретически рассчитанному. Более низкий уровень характерен для медьсодержащих нанокомпозитов, что связано с повышенной скоростью саморастворения наночастиц меди вследствие проявления размерного фактора.

3. Процесс на нанокомпозитах в Na⁺-форме характеризуется постепенным переходом матрицы в H⁺-форму из-за вытеснения противоионов натрия под действием потока катионов водорода из анодного отделения.

4. Выведение процесса редокс-сорбции кислорода на зернистом слое нанокомпозита металл-ионообменник В диффузионный режим было достигнуто разделением зернистого слоя на участки малой высоты с поляризацией каждого и них собственным предельным диффузионным по кислороду током, однако начальный этап процесса осложнен внутренними стадиями и система ведет себя так же, как без поляризации. С течением времени по мере химического окисления наночастиц металла в НК его химическая активность падает и процесс сводится к электрохимическому восстановлению кислорода, приводит стабилизации что К уровня концентрации кислорода на выходе.

5. Совместное осуществление процесса обескислороживания в пяти последовательно соединенных семиступенчатых трехкамерных электролизерах высотой 10.5 см каждый, поляризуемых в режиме

предельного по кислороду диффузионного тока, позволяет получить воду с содержанием растворенного кислорода < 10 ppb.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

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

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

4. Предельный ток по кислороду, полученный на единичном сферическом зерне НК в потенциодинамическом режиме поляризации, практически не зависит от размера частиц металла (Ag, Cu) и ионной формы (H⁺, Na⁺) полимерной матрицы (КУ-23) и соответствует лимитирующей стадии внешнедиффузионного переноса кислорода в случае малого влияния внутренних стадий. Значение плотности предельного тока на таких

композитах близко к значениям на компактном серебре и меди, что указывает на четырехэлектронный механизм реакции восстановления кислорода.

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

6. Для реализации процесса редокс-сорбции кислорода на зернистом слое нанокомпозита металл–ионообменник в режиме поляризации током, близким к предельному диффузионному, зернистый слой был разделен на слои малой высоты. На начальном этапе большой вклад также вносят внутренние стадии, но с течением времени происходит уменьшение химической активности НК и процесс сводится в основном к электрохимическому восстановлению кислорода, что стабилизирует уровень концентрации кислорода на выходе.

7. Непрерывный процесс обескислороживания воды с заданным уровнем редокс-сорбции был реализован в многоступенчатом сорбционномембранном электролизере с катодной поляризацией зернистого слоя нанокомпозита $Cu^0 \cdot KY-23(H^+)$. Для снижения электрического сопротивления, а также в качестве источника необходимых для проведения процесса ионов H^+ анодные камеры установки были заполнены сульфокатионообменником KY-23 в водородной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Multifunctional polymer-metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers / P. Xu et al. // Chem. Soc. Rev. -2014. - V.43, No 5. -P. 1349-1360.

In-situ formation of gold nanoparticle/conducting polymer nanocomposites /
 M. Lee et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2003. – V. 407, № 1. – P. 1-6.

3. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organicinorganic nanocomposites – A review / S. Kango et al. // Progress in Polymer Science. – 2013. – V. 38, № 8. – P. 1232-1261.

Khamizov R.Kh. Dual-temperature ion exchange: a review / R.Kh.
 Khamizov, V.A. Ivanov, A.A. Madani // React. & Func. Polym. – 2010. – V. 70. –
 P. 521-530.

5. Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources / U. Schurmann et al. // Nanotechnology. -2005. - V. 16, No 8. - P. 1078-1082.

6. Nanocomposites from block copolymer lamellar nanostructures and selective gold deposition / C. Diletto et al. // J. Nanosci. Nanotech. -2013. - V. 13, $N_{2} 7. - P. 5215-5220.$

7. Shen M. Dendrimer-based organic/inorganic hybrid nanoparticles in biomedical applications / M. Shen, X. Shi // Nanoscale. – 2010. – V. 2, № 9. – P. 1596-1610.

 Hatchett D.W. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials / D.W. Hatchett, M. Josowicz // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, № 2. – P. 746-769.

9. Synthesis of nanocomposites of metal nanoparticles utilizing miscible polymers / K. Naka et al. // Polymer. Bull. – 2004. – V. 52, № 2. – P. 171-176.

10. Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process / J.-Y. Lee et al. // Polymer. – 2006. - V. 47, No 23. – P. 7970-7979.

11. Sangermano M. In situ synthesis of silver-epoxy nanocomposites by photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes / M. Sangermano, Y. Yagci, G. Rizza // Macromolecules. – 2007. – V. 40, № 25. – P. 8827-8829.

12. A nonaqueous solution route to synthesis of polyacrylamide-silver nanocomposites at room temperature / Y. Zhu et al. // Nanostructed. Mater. – 1998. – V. 10, N_{2} 4. – P. 673-678.

13. Zhang Z. One-step preparation of size-selected and well-dispersed silver nanocrystals in polyacrylonitrile by simultaneous reduction and polymerization / Z. Zhang, M. Han // J. Mater. Chem. -2003 - V. 13 - P. 641-643.

14. Подловченко Б.И. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах / Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев // Успехи химии. – 2002. – Т.
71, № 10. – С. 950-966.

15. 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.

16. Физикохимия наноразмерных систем. Учебно-методическое пособие для вузов / Т.А. Кравченко [и др.]. – Воронеж: ВГУ, 2013. – 92 с.

 Graf C.O. Potentiometrical investigations of nanocrystalline copper / C.O.
 Graf, U. Heim, G. Schwitzgebel // Solid State Ionics. – 2000. – V. 131. – P. 165-174.

Кравченко Т.А. Кинетика и динамика процессов в редокситах / Т.А.
 Кравченко, Н.И. Николаев. – М.: Химия, 1982. – 144 с.

19. Кравченко Т.А. Нанокомпозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.]. – М.: Наука, 2008. – 337 с.

20. Helfferich F. Ion-exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions / F. Helfferich // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 69, № 4. – P. 1178-1187.

21. 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.

Dana P.R. Kinetics of a moving boundary ion-exchange process / P.R. Dana,
T.D. Wheelock // Ind. Eng. Chem. Fundamen. – 1974. – V. 13, № 1. – P. 20-26.

23. 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.

24. Alexandratos S.D. Dual-mechanism bifunctional polymers: polystyrenebased ion-exchange/redox resins / S.D. Alexandratos, D.L. Wilson // Macromolecules. – 1986. – V. 19, № 2. – P. 280-287.

25. Weisz P.B. Molecular diffusion in microporous materials: formalisms and mechanisms / P.B. Weisz // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – V. 34, № 8. – P. 2692-2699.

26. Kalinichev A.I. Diffusional model for intraparticle ion exchange kinetics in nonlinear selective systems / A.I. Kalinichev. – Ion Exchange. Eds. D. Muraviev,
V. Gorshkov, A. Warshawsky. – N.Y.-Basel: M. Dekker, 2000. – P. 345-379.

27. Справочник химика. 2-е изд. перераб. и доп., Т. 3 / Под ред. Б.Н. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1005 с.

28. Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый редоксит-раствор. І. К теории окисления редокс-мембран / Т.А. Кравченко, Л.А. Шинкевич // Журн. физич. химии. – 1986. – Т. 60, № 10. – С. 2599-2600.

29. 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.

30. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый реагент-раствор. Ш. Скорость превращения при различных соотношениях кинетических параметров парциальных процессов / Л.А. Шинкевич [и др.] // Журн. физич. химии. – 1989. – Т. 63, № 8. – С. 2063-2066.

31. Кинетика сорбции с необратимой последовательной химической реакцией / Т.А. Кравченко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 4. – С. 622-637.

32. Кинетика редокс-сорбции в мембранах с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физич. химии. – 2002. – Т. 76, № 12. – С. 2240-2246.

33. Кинетика редокс-сорбции на волокнах и зернах / Т.А. Кравченко [и др.]
// Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 77, № 1. – С. 87-91.

34. Сергеев Г.Б. Нанохимия. / Г.Б. Сергеев – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288
с.

35. Математическая модель кинетики редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом размера частиц и распределения металла в металлсодержащем электроноионообменнике / Д.В. Конев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, № 5. – С. 712-721.

36. Математическое описание редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом дисперсности металла в электроноионообменнике / Д.В. Конев // Журн. физич. химии. – 2007. – Т. 81, № 2. – С. 320-326.

37. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction / Y. Bing et al. // Chem. Soc. Rev. -2010. - V. 39, No 6. - P. 2184-2202.

38. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang et al. // Applied Energy. -2011. - V. 88, No 4. - P. 981-1007.

39. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells / Z. Chen // Energy & Environmental Science. – 2011. – V. 4, № 9. – P. 3167-3192.

40. Larminie J. Fuel Cells System Explained. -2nd ed. / J. Larminie, A. Dicks. – Jonh Wiley & Sons, 2003. – 428 p.

41. Debe M.K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells / M.K. Debe // Nature. – 2012. – V. 486. – P. 43-51.

42. 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.

43. 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.

44. Cheng F. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts / F. Cheng, J. Chen // Chem. Soc. Rev. -2012. - V. 41, $N_{2} 6. - P.$ 2172-2192.

45. Localisation of oxygen reduction sites in the case of iron long term atmospheric corrosion / J. Monnier et al. // Corrosion Science. -2011. - V.53, No 8. - P.2468-2473.

46. 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. – V. 157, № 9. – P. C289-C294.

47. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism / I. Katsounaros et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – V. 14, № 20. P. 7384-7391.

48. Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide / T.-P. Fellinger et al. // J. Am. Chem. Soc. -2012. -Vol. 134, $N_{2} 9$. -P. 4072-4075.

49. 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.

50. 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.

51. Багоцкий В.С. Электрохимическое восстановление кислорода / В.С.
Багоцкий, Л.Н. Некрасов, Н.А. Шумилова // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, №
10. – С. 1697-1720.

52. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

53. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1967.
– 856 с.

54. Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction / B. Wang // J. Power Sources. – 2005. – V. 152. – P. 1-15.

55. 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.

56. Красильщиков А.И. О процессах кислородной деполяризации / А.И. Красильщиков // Журн. физич. химии. – 1949. – Т. 23, № 3. – С. 332-338.

57. The electrochemical behaviour of oxygen and hydrogen peroxide on silver electrodes / G. Bianchi et al. // Electrochim. Acta. – 1961. – Vol. 4. – P. 232-241.

58. Красильщиков А.И. Кинетика катодного восстановления кислорода /
 А.И. Красильщиков // Журн. физич. химии. – 1952. – Т. 26, № 2. – С. 216-223.

59. 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.

60. 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.

61. Delahay P. Potential-ph diagram of silver. Construction of the diagram – its applications to the study of the properties of the metal, its compounds and its corrosion / P. Delahay, M. Pourbaix, P.V. Rysselberghne // J. Electrochem. Soc. – 1951. – Vol. 98, N_{2} 2. – P. 65-67.

62. 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. – V. 97, № 6. – P. 205-212.

63. Hansen H.A. Surface Pourbaix diagrams and oxygen reduction activity of Pt, Ag and Ni(111) surfaces studied by DFT / H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Norskov // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – V. 10, № 25. – P. 3722-3730.

64. Adanuvor P.K. Oxygen reduction on silver in 6.5 M caustic soda solution /
P.K. Adanuvor, R.E. White // J. Electrochem. Soc. – 1988. – Vol. 135, № 10. – P.
2509-2517.

65. In situ Raman spectroscopy of the interface between silver(111) electrodes and alkaline NaF electrolytes / E.R. Savinova et al. // J. Electroanal. Chem. – 1997.
– V. 430. – P. 47-56.

Blizanac B.B. Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect / B.B.
 Blizanac, P.N. Ross, N.M Markovic. // Electrochim. Acta. – 2007. – V. 52. – P.
 2264-2271.

67. Multistep reduction of oxygen on polycrystalline silver in alkaline solution /
M. Jafarian et al. // Chin. J. Catal. 2010. – V. 31. – P. 541-546.

68. Shanley C.W. Differential reflectometry of corrosion products of copper / C.W. Shanley, R.E. Hummel, E.D.J. Verink // Corrosion science. – 1980. – V. 20. – P. 481-487.

69. 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. - V. 16. - P. 123-135.

70. The electrochemical reduction of oxygen on polycrystalline copper in borax buffer / M.V. Vazquez et al. // J. Electroanal. Chem. – 1994. – V. 374. – P. 189-197.

71. Miller B. Rotating ring-disk electrode studies of corrosion rates and partial currents: Cu and Cu30Zn in oxygenated chloride solutions / B. Miller, M.I. Bellavance // J. Electrochem. Soc. – 1972. – V. 119, № 11. – P. 1510-1517.

72. King F. Effect of interfacial pH on the reduction of oxygen on copper in neutral NaClO₄ solution / F. King, C.D. Litke, Y. Tang // J. Electroanal. Chem. – 1995. – V. 384. – P. 105-113.

73. King F. Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution / F. King, M.J.
Quinn, C.D. Litke // J. Electroanal. Chem. – 1995. – V. 385. – P. 45-55.

74. Somasundrum M. Amperometric determination of hydrogen peroxide at a copper electrode / M. Somasundrum, K. Kirtikara, M. Tanticharoen // Analytica Chimica Acta. – 1996. – V. 319. – P. 59-70.

75. Jiang T. Determination of the kinetic parameters of oxygen reduction on copper using a rotating ring single crystal disk assembly $(\text{RRD}_{\text{Cu}(h \ k \ l)}\text{E}) / \text{T}$. Jiang, G.M. Brisard // Electrochim. Acta. – 2007. – V. 52. – P. 4487-4496.

76. Balakrishan K. Cathodic reduction of oxygen and brass / K. Balakrishan,
V.K. Venkatesan // Electrochim. Acta. – 1979. – V. 24. – P. 131-138.

77. Oxygen reduction mechanism on copper in a 0.5 M H_2SO_4 / Y. Lu et al. // Electrochim. Acta. - 2009. - V. 54. - P. 3972-3978.

78. Predicting size effect on diffusion-limited current density of oxygen reduction by copper wire / Y. Lu et al. // Chin. J. Oceanol. Limnol. -2011. - V. 29, No 1. - P. 75-79.

79. Berl W.G. A reversible oxygen electrode / W.G. Berl // J. Electrochem. Soc.
- 1943. - V. 83. - P. 253-270.

80. The oxygen electrode. I. Isotopic investigation of electrode mechanisms /
M.O. Davies et al. // J. Electrochem. Soc. – 1959. – V. 106, № 1. – P. 56-61.

81. Yeager E. The kinetics of the oxygen-peroxide couple on carbon / E. Yeager, P. Krouse, K.V. Rao // Electrochim. Acta. – 1964. – V. 9. – P. 1057-1070.

82. Ионизация кислорода на пирографите в щелочных средах / М.Р. Тарасевич [и др.] // Электрохимия. – 1968. – Т. 4, № 4. – С. 432-437.

 83. Тарасевич М.Р. Исследование кинетики ионизации кислорода на пирографите в щелочных растворах / М.Р. Тарасевич, Ф.З. Сабиров // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 6. – С. 643-649. 84. Сабиров Ф.З. Исследование кинетики ионизации кислорода на электродах из пирографита и стеклоуглерода в кислом и щелочном растворах / Ф.З. Сабиров, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. – 1969. – Т. 5, № 5. – С. 608-611.

85. Тарасевич М.Р. Механизм электрохимического восстановления кислорода на пирографите / М.Р. Тарасевич, Ф.З. Сабиров, Р.Х. Бурштейн // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 404-407.

86. Андрусева С.И. К вопросу об электровосстановлении кислорода на углеродистых материалах / С.И. Андрусева, М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина // Электрохимия. – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 253-255.

87. Кислородные реакции на углеродных материалах. Влияние pH раствора на электровосстановление кислорода на активированном угле / И.А. Кукушкина [и др.] // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 2. – С. 234-240.

 Кукушкина И.А. Влияние поверхностных свойств активного угля на кинетику электровосстановления кислорода / И.А. Кукушкина, Г.В. Штейнберг, А.В. Дрибинский // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 10. – С. 1384-1387.

Исследование структуры и капиллярных свойств углеродных материалов. Активированные угли различного происхождения / А.В. Дрибинский [и др.] // Электрохимия. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 790-797.

90. Jahnke H. Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells / H. Jahnke, M. Schonborn, G. Zimmermann // Top. Curr. Chem. – 1976. – V. 61. – P. 133-181.

91. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич – М.: Наука, 1984. – 253 с.

92. Tarasevich M.R. The influence of hem-containing proteins and their active sites on the electro-reduction of molecular O_2 / M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya // Bioelectrochem. and Bioenergetics. – 1975. – V. 2, No 1. – P. 69-78.

93. Johnston C.M. Transition metal/polymer catalysts for O_2 reduction / C.M. Johnston, P. Piela, P. Zelenay // Handbook of fuel cells: advances in

electrocatalysis, materials, diagnostics and durability / Ed. by W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger – Wiley, 2009. – Vol. 5, Ch. 1. – P. 48-70.

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

95. Antoine O. RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion[®]: H_2O_2 production in PEMFC cathode conditions / O. Antoine, R. Durand // J. Appl. Electrochem. – 2000. – Vol. 30. – P. 839-844.

96. Vallribera A. Aerogel supported nanoparticles in catalysis / A. Vallribera, E. Molins // Nanoparticles and catalysis / Ed. by D. Astruc. – Wiley-VCH, 2008. – Vol. 1, Ch. 5. – P. 161-194.

97. Rao Ch.V. Monodispersed platinum nanoparticle supported carbon electrodes for hydrogen oxidation and oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells / Ch.V. Rao, B. Viswanathan // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114, № 18. – P. 8661-8667.

98. Size effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen / Y.
Takasu et al. // Electrochim. Acta. – 1996. – V. 41, № 16. – P. 2595-2600.

99. Genies L. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media / L. Genies, R. Faure, R. Durand // Electrochim. Acta. – 1998. – V.
44. – P. 1317-1327.

100. Gojkovic S.L. O₂ reduction on an ink-type rotating disk electrode using Pt supported on high-area carbons / S.L. Gojkovic, S.K. Zecevic, R.F. Savinell // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, N_{2} 11. – P. 3713-3720.

101. Бинарные Pt-Me/C нанокатализаторы: структура и каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода / О.Е. Гудко [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 5-6. – С. 88-96.

102. Структурные и электрокаталитические свойства катализаторов Pt/C и Pt-Ni/C, полученные методом электрохимического диспергирования / H.B. Смирнова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 2. – С. 265-272.

103. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions / T.J. Schmidt et al. // J. Electroanal. Chem. -2001. - V.508. - P.41-47.

104. Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticles/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions / N. Alexeyeva et al. // Electrochim. Acta. -2010. - V.55. - P.794-803.

105. Enhancing the catalytic performance of Pt/C catalysts using steam-etched carbon black as a catalyst support / M.-x. Wang // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 256-265.

106. Effects of pore structure in nitrogen functionalized mesoporous carbon on oxygen reduction reaction activity of platinum nanoparticles / S. Shrestha et al. // Carbon. -2013. - V. 60. - P. 28-40.

107. Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on carbon-supported metal-polythiophene composites / S.J. Han et al. // J. Electroanal. Chem. – 2011. – V. 655, N_{2} 1. – P. 39-44.

108. 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. – V. 413-414. – P. 230-237.

109. Synthesis, characterization, and electrocatalytic properties of a polypyrrole-composited Pd/C catalyst / M.H. Seo et al. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V.
36, № 18. – P. 11545-11553.

110. Carbonized polyaniline nanotubes/nanosheets-supported Pt nanoparticles: Synthesis, characterization and electrocatalysis / N. Gavrilov et al. // Materials Letters. -2011. - V. 65, No 6. - P. 962-965.

111. Tunable activity in electrochemical reduction of oxygen by gold–polyaniline porous nanocomposites / J. Song et al. // J. Solid State Electrochem. – 2010. – V. 14, N_{2} 10. – P. 1915-1922.

112. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Nafion-coated bulk Pt and Pt/carbon black catalysts / H. Yano // J. Phys. Chem. B. -2006. - V. 110, $N_{2} 33. - P. 16544-16549.$

113. Antoine O. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion / O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 499. – P. 85-94.

114. 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.

115. Мембраны и нанотехнологии / В.В. Волков [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11-12. – С. 67-99.

116. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3-4. – С. 44-65.

117. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements / R.L. Borup et al. //
J. Power Sources. - 2006. - V. 163. - P. 76-81.

118. Stevens D.A. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells / D.A. Stevens, J.R. Dahn // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 179-188.

119. Kocha S.S. Electrochemical degradation: electrocatalyst and support durability / S.S. Kocha // Polymer electrolyte fuel cell degradation / Ed. by M. Mench, E.C. Kumbur, T.N. Veziroglu. – Elsevier, 2012. – Ch. 3. – P. 89-214.

120. Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells / T. Matsumoto et al. // Cat. Today. – 2004. – V. 90. – P. 277-281.

121. Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers / Y.-K. Choi et al. // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 2199-2208.

122. Xing Y. Synthesis and electrochemical characterization of uniformlydispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes / Y. Xing // J. Phys. Chem. B. -2004. – V. 108. – P. 19255-19259. 123. He D. Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells / D. He, S. Mu, M. Pan // Carbon. -2011. - V. 49. - P. 82-88.

124. Lu Y. Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction / Y. Lu, W. Chen // J. Power Sources. – 2012. – V. 197, № 1. – P. 107-110.

125. 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. – V. 49. – P. 4513-4521.

126. Sleightholme A.E.S. Oxygen reduction at the silver/hydroxide-exchange membrane interface / A.E.S. Sleightholme, J.R. Varcoe, A.R. Kucernak // Electrochem. Comm. – 2008. – V. 10. – P. 151-155.

127. Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon
/ L. Tammeveski et al. // Electrochem. Comm. – 2012. – V. 20. – P. 15-18.

128. Modified multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle composite catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline solution / Y. Cheng et al. // Electrochim. Acta. -2013. - V. 111. - P. 635-641.

129. Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media / E.J. Lim et al. // Electrochem. Comm. – 2013. – V. 28. – P. 100-103.

130. Carbon black supported ultra-high loading silver nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction in alkaline medium / X. Xu et al. // J. Electroanal. Chem. -2013. - V. 696. - P. 9-14.

131. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии / Т.А. Котельникова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 295-303.

132. Selvaraju T. Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction / T. Selvaraju, R. Ramaraj // Pramana. – 2005. – V.
65, № 4. – P. 713-722.

133. Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction / X.-Y. Yan et al. // Chem. Commun. -2012. - V. 48. - P. 1892-1894.

134. 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. - V. 37. - P. 14103-14113.

135. Обескислороживание воды с одновременным катодным восстановлением редоксита / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1980. – Т. 53, № 2. – С. 334-338.

136. 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.

137. Обескислороживание воды в электроредокситных аппаратах с различными токоподводами / И.Н. Таварткиладзе [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1984. – Т. 57, № 2. – С. 421-424.

138. Способ обескислороживания воды: А.с. 1270119 SU C02F 1/46 / Т.А. Кравченко [и др.]; заявл. от 28.11.1984; опубл. 15.11.1986. Бюл. № 42.

Электровосстановление кислорода на зернистом слое медьсодержащего электроноионообменника / Т.А. Кравченко [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 11. – С. 1397-1403.

140. Электровосстановление молекулярного кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице / М.Ю. Чайка [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, №. 11. – С. 1337-1344.

141. Парциальные реакции растворения меди при катодной поляризации в кислых средах / И.В. Крейзер [и др.] // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 28-30.

142. «Аномальное» растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых средах / И.К. Маршаков [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2005. – № 2. – С. 43-53.

143. Оликер И.И. Термическая деаэрация воды в отопительнопроизводственных котельных и тепловых сетях / И.И. Оликер – Л.: Издательство литературы по строительству «Ленинград». – 1972. – 137 с.

144. Деаэратор перегретой воды: А.с. 1245797 SU C02F 1/20 / Зарницкий
Г.Э.; заявл. от 11.03.83; опубл. 23.07.86. Бюл. № 27.

145. Способ обработки воды: пат. 2217383 RU C02F 1/20 / Кучеренко Д.И.; заявл. от 18.11.2002; опубл. 27.11.2003.

146. Труб И.А. Вакуумные деаэраторы / И.А. Труб, О.П. Литвин – М.: Энергия. – 1967. – 100 с.

147. Способ вакуумной деаэрации воды: пат. 2183195 RU C02F 1/20 / Шарапов В.И., Кувшинов О.Н., Малинина О.В.; заявл. от 23.01.2001; опубл. 10.06.2002.

148. Shao J. Boiler feed water deoxygenation using hollow fiber membrane contactor / J. Shao, H. Liu, Y. He // Desalination. – 2008. – V. 234, № 1-3. – P. 370-377.

149. Ultrasonic enhancement of membrane-based deoxygenation and simultaneous influence on polymeric hollow fiber membrane / L. Liu et al. // Separation and Purification Technology. -2007. - V. 56, No 2. - P. 133-142.

150. McNulty P.D. System and method of water treatment: Pat. 2003/0205135 USA // 2003. Nov. 6. 13 p.

151. McNulty P.D. System and method of water treatment: Pat. 2003/0205136 USA // 2003. Nov. 6. 12 p.

152. Istre K.M., Payne D.C. Boiler feed water deaerator method and apparatus: Pat. 2006/0118064 USA // 2006. Jun. 8. 7 p.

153. Kerst H. Method for deoxygenation of water: Pat. 4278635 USA // 1981.Jul. 14. 5 p.

154. Snavely E.S., Caldwell P.L. Water treatment method to remove dissolved oxygen therefrom: Pat. 4348289 USA // 1982. Sep. 7. 7 p.

155. Gewanter H.L., May R.D. Method for oxygen removal with keto-gluconates: Pat. 5178796 USA // 1993. Jan. 12. 4 p.

156. Shimura Y., Taya S. Method of using oxygen scavenger and removing oxygen from water: Pat. 5989440 USA // 1999. Nov. 23. 14 p.

157. Способ удаления из воды кислорода: пат. 2002115827 RU C02F 1/20 / Шаталов В.В. [и др.]; заявл. от 27.01.2004.

158. Материалы для водяных фильтров, соответствующие водяные фильтры и способы их использования: пат. 2005126482 RU C02F 1/28 / М.Д. Митчелл [и др.]: заявл. от 21.02.2003; опубл. 27.01.2006. Бюл. № 3.

159. Способ гидразинной обработки питательной воды: пат. 94017989 RU C02F 5/12 / Ю.Я. Галицкий, Ю.Ф. Шабаров, Х.Ф. Миникаев; заявл. от 17.05.1994.

160. Salem E., Kunin R. Deoxygenation and purification of liquids: Pat. 4629571USA // 1986. Dec. 16. 14 p.

161. DeSilva S.G., Hearp C.W. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine: Pat. 4574071 USA // 1986. Mar. 4. 4 p.

162. Sharma P.K., Seshan P.K. Copper modified carbon molecular sieves for selective oxygen remova: Pat. 5081097 USA // 1992. Jan. 14. 16 p.

163. Removal of dissolved oxygen in ultrapure water production using a membrane reactor / K. Li et al. // Chem. Eng. Sci. – 1995. – V. 50, № 22. – P. 3547-3556.

164. Пористые Pd-содержащие полипропиленовые мембраны для каталитического обескислороживания воды / В.И. Лебедева [и др.] // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 894-899.

165. Одноволоконный каталитический мембранный контактор-реактор для удаления растворенного кислорода из воды / И.А. Романова [и др] // Мембраны. – 2007. – № 3. – С. 3-10.

166. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor / S. Wenxin et al. // Frontiers of Chemical Engineering in China. $-2009. - N_{\odot} 3. - P. 107-111.$

167. Bousquet J., Barbier J., Volle J.-L. Method and catalyst for forced catalytic deoxygenation of sea water: Pat. 5725781 USA // 1998. Mar. 10. 6 p.

168. Moon J.S. et al. Dissolved oxygen removal method using activated carbon fiber and apparatus thereof: Pat. 6391256 USA // 2002. May. 21. 9 p.

169. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO_2 / A. Karimi et al. // Desalination. – 2011. – V. 275, No 1-3. – P. 148-153.

170. Blinka T.A., Feehley W.A. Oxygen scavenging metal-loaded ion-exchange compositions: Pat. 5798055 USA // 1998. Aug. 25. 15 p.

171. Устройство для обескислороживания воды: А.с. 836224 SU / Кравченко
Т.А., Кузнецова Н.В., Шаталов А.Я.; заявл. от 26.12.1978; опубл. 07.06.1981.
Бюл. № 21.

172. Ульева Л.С. Динамика поглощения кислорода из воды медьсодержащими волокнисто-пористыми редокситами / Л.С. Ульева, С.В. Буринский, С.Ф. Гребенников // Журн. прикл. химии. – 1985. – № 2. – С. 387-389.

173. 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, № 5. – С. 858-860.

174. Электрохимический способ обескислороживания воды: А.с. 814882 SU
/ Ершов Ю.Г., Рудаков С.В.; заявл. от 26.02.1979; опубл. 23.03.1981. Бюл. №
11.

175. Способ обескислороживания воды: А.с. 966026 SU / Гайдадымов В.Б. [и др]; заявл. от 02.07.1980; опубл. 15.10.1982. Бюл. № 38.

176. Способ обескислороживания воды: А.с. 1030318 SU / Чимитова Ц.Б., Вревский Б.М.; заявл. от 25.02.1982; опубл. 23.07.1983. Бюлл. № 27.

177. Bianchi G., Faita G. Electrochemical deoxygenation process for corrosion control in deionized waters: Pat. 4830721 USA / 1989. May. 16. 8 p.

178. deNora O., Spaziante P.M. Process for generating halogen using novel electrolysis cell: Pat. 4536263 USA / 1985. Aug. 20. 15 p.

179. Weber D.K. Method and apparatus for removing oxygen from a semiconductor processing reactor: Pat. 5007992 USA / 1991. Apr. 16. 6 p.

 Ylasaari S.T., Vuorilehto I.K.J., Forsen O.B.W. Electrochemical process and apparatus for deoxygenation of water or aqueous solutions: Pat. 93/24412 WO / 1993. May. 27. 19 p.

181. Renlund G.M., Syammach M.A., Mackerell R.R. Oxygen supply and removal method and apparatus: Pat. 5441610 USA / 1995. Aug. 15. 14 p.

182. Vuorilehto K. Apparatus and process for deoxygenation of water: Pat. 00/64816 WO / 2000. Nov. 2. 20 p.

183. 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.

184. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК / Н.П. Березина [и др.] // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1009-1015.

185. Иониты: каталог: разработчик и изготовитель Отд-ние НИИЭТ хим. – Черкассы, 1980. – 32 с.

186. Новикова С.А. Синтез и транспортные свойства материалов на основе перфторированной мембраны МФ-4СК и сульфированного полиэфирэфиркетона с частицами меди и серебра / С.А. Новикова, Г.Ю. Юрков, А.Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 7. – С. 885-891.

187. Norit DLC Supra 30 datasheet. Document № DLCA3. Version 13 July 2007.Norit Digital Library.
188. Figueiredo J.L. The role of surface chemistry in catalysis with carbons / J.L.
Figueiredo, M.F.R. Pereira // Catalysis Today. – 2010. – V. 150, № 1-2. – P. 2-7.

189. Электропроводный технический углерод УМ-76. ТУ 38 10002-02 с изм.
 № 1, 2.

190. Новикова В.В. Электрохимическое восстановление кислорода на нанокомпозите серебро/ионообменная мембрана МФ-4СК/углерод: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет. 2013. 156 с.

191. Горшков В.С. Электровосстановление кислорода на нанокомпозитах металл (Ag, Cu) – ионообменник в диффузионном режиме / В.С. Горшков, Л.Н. Полянский, Т.А. Кравченко // Журн. физич. химии. – 2014. – Т. 88, № 2. – С. 317-325.

192. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах / Дж. Гоулдстейн [и др.]; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – Книга 1. – 303 с.

193. Наноматериалы и нанотехнологии / Анищик В.М. [и др.]. – Минск.: Издательский центр БГУ, 2008. – 372 с.

194. (PCPGFWin). Ver. 1.30. JCPDS ICDD. Swarthmore, PA. USA. 1997. №№ 04-0783 (Ag), 04-0836 (Cu).

195. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 275 с.

196. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О.А. Петрий // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557-575.

197. Shiegenthaler H. Voltammetric investigation of lead adsorption on Cu(111) single crystal substrates / H. Shiegenthaler, K. Juttner // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 163. – P. 327-343.

198. Вашкялис А. Определение величины поверхности серебра путем электрохимического осаждения монослоя свинца / А. Вашкялис, О. Демонтайте // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 10. – С. 1213-1215.

199. Vasilic R. Open circuit stability of underpotentially deposited Pb monolayer on Cu(111) / R. Vasilic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov // J. Electroanal. Chem. – 2005.
– V. 580. – P. 203-212.

200. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

201. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода / В.С. Горшков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 601-613.

202. Пространственная локализация электродной реакции в нанокомпозитах медь-ионообменник / М.Ю. Чайка [и др.] // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1166-1172.

203. Устройство для глубокого обескислороживания воды: Пат. 105284 RU / Полянский Л.Н. [и др.]; заявл. от 19.11.2010; опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.

204. http://www.alfabassens.ru/download/doc/akpm01.pdf

205. Кассандрова О.Н. Обработка результатов наблюдений / О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев – М.: Наука. – 1970. – 104 с.

206. Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В.Е. Казаринова. – М.: Наука, 1981. – 312 с.

207. Плесков Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский – М.: Наука, 1972. – 344 с.

208. Катодное восстановление кислорода на PdCo/C-катализаторе, синтезированном на основе коммерческого катализатора Pd/C / M.P. Тарасевич [и др.] // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 3. С. 285-290.

209. Jirkovsky J.S. Kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dispersed gold nanoparticles / J.S. Jirkovsky, M. Halasa, D.J. Schiffrin // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12, № 28. – P. 8042-8053.

210. Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film / C. Coutanceau et al. // Electrochim. Acta. – 2000. – V. 46. – P. 579-588.

211. Трипачев О.В. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком интервале рН / О.В. Трипачев, М.Р. Тарасевич // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 835-841.

212. Апраксина Л.М. Коррозия металлов и методы оценки их химической стойкости / Л.М. Апраксина, В.Я. Сигаев – М.: ГОУВПО СпбГТРУП, 2008. – 40 с.

213. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией / Н.Д. Томашов – М.: АН СССР, 1947. – 250 с.

214. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашов –
 М.: АН СССР, 1959. – 580 с.

215. Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике / С.В. Пешков [и др.] // Журн. Физич. Химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1493-1500.

216. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия.

217. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. Ковальчука М.В., Тодуа П.А. – М.: Техносфера, 2009. – 136 с.

218. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс – М.: Мир, 1974. – 552 с.

219. Гуревич И.Г. Жидкостные пористые электроды / И.Г. Гуревич, Ю.М. Вольфкович, С.В. Багоцкий – Минск: Наука и техника, 1974. – 248 с.

220. Мальцева Н.Н. Борогидрид натрия: свойства и применение / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин – М.: Наука, 1985. – 207 с.

221. Слепцова О.В. Восстановительная сорбция дикислорода катодно поляризуемыми медьсодержащими редокситами: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет. 1998. 138 с.

222. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно поляризуемом нанокомпозите металл-ионообменник / В.С. Горшков [и др.] // Журн. Физич. Химии. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.

223. Динамика восстановления кислорода редокситами в электрическом поле. І. Стационарный процесс при внешнедиффузионной кинетике / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. Физич. Химии. – 1984. – Т. 58, № 11. – С. 2829-2832.

224. Туницкий Н.Н. Методы физико-химической кинетики / Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев – М.: Химия, 1972. – 198 с.