

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Хорольская Светлана Владимировна



**КООПЕРАТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА
(Cu, Ag, Bi, Ni) В ИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ ПРИ
ВОССТАНОВЛЕНИИ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Воронеж – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Основные принятые обозначения и сокращения	11
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Наночастицы и нанокompозиты	12
1.1.1. Наночастицы металлов и их соединений в различных носителях	13
1.1.2. Нанокompозиты на основе ионообменников и их практическое применение	20
1.1.3. Получение нанокompозитов металл-ионообменник как способ концентрирования металлов	28
1.2. Влияние содержания металла в нанокompозите на его химическую и каталитическую активность. Перколяционные эффекты	33
1.3. Редокс-сорбция веществ нанокompозитами металл-ионообменник ...	36
1.3.1. Основные кинетические закономерности и механизм	36
1.3.2. Кинетическое описание и модели	38
1.3.3. Динамика окислительно-восстановительной сорбции кислорода нанокompозитами	48
1.4. Современное состояние проблемы химического обескислороживания воды	50
1.5. Заключение	52
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1. Получение нанокompозитов металл–ионообменник КУ-23	54
2.1.1. Характеристика используемых ионообменников и их подготовка	54
2.1.2. Синтез нанокompозитов металл-катионообменник КУ-23.....	58
2.1.3. Синтез нанокompозитов Ag^0 ·КУ-23 с различным размером серебряных частиц	60
2.1.4. Накопление осадков никеля в ионообменниках и углях	61
2.2. Методы физико-химической характеристики нанокompозитов	62
2.2.1. Определение содержания металлов в ионообменнике химическим анализом	62

2.2.2. Определение размера частиц металла с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)	64
2.2.3. Исследование распределения металла в зерне нанокompозита ..	66
2.3. Исследование кинетики и динамики восстановления кислорода нанокompозитами	67
2.3.1. Исследование кинетики поглощения кислорода газометрическим методом	67
2.3.2. Нахождение пространственных координат реакций микроскопическим методом	69
2.3.3. Исследование динамики поглощения кислорода нанокompозитами	69
2.4. Математическая обработка результатов эксперимента	72
2.5. Выводы	72
Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ–ИОНООБМЕННИК С КОНТРОЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ И СОДЕРЖАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ	74
3.1. Получение нанокompозитов металл (Cu, Ag, Bi, Ni) – ионообменник КУ-23 с заданными параметрами	74
3.2. Физико-химическая характеристика полученных нанокompозитов	80
3.3. Выводы	95
Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ С ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ПО ПРИРОДЕ И СОДЕРЖАНИЮ	97
4.1. Кинетические и динамические закономерности восстановления кислорода нанокompозитами с частицами различных металлов	97
4.2. Кинетика восстановления кислорода нанокompозитами медь-ионообменник с различным содержанием металлического компонента	106
4.3. Динамика восстановительной сорбции кислорода нанокompозитами медь-ионообменник с различным содержанием металлического компонента	115

4.4. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в кислород-содержащей системе	129
4.5. Выводы	133
Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	134
5.1. Расчет параметров глубокого обескислороживания воды нанокompозитами металл-ионообменник	134
5.2. Создание и внедрение установки для глубокого удаления кислорода из воды	139
5.3. Химическое концентрирование никеля в ионообменниках	144
5.4. Выводы	151
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	154
ПРИЛОЖЕНИЕ	178

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Среди функциональных композитных материалов нового поколения перспективны металл-полимерные нанокомпозиты (НК), в которых наночастицы металлов или их соединения введены в поры полимерной матрицы с привитыми ионообменными центрами (Д.Н. Муравьев, Г.Н. Альтшулер, В. Corain, А.К. SenGupta и др.). Нанокомпозиты такого типа способны интенсифицировать широкий ряд химических процессов благодаря высокой реакционной способности наночастиц и участию полярных групп полимера. В частности, в силу своих бифункциональных свойств НК эффективно вступают во взаимодействие с молекулярным кислородом, что открывает возможности их применения для глубокого удаления коррозионно активного кислорода, растворенного в воде.

Однако, кинетика химических процессов в значительной мере зависит от природы, количества и размеров наночастиц в НК. Например, отмечается (Т.Н. Ростовщикова, В.В. Смирнов, С.А. Завьялов, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, R.J. Forster), что начиная с некоторого критического содержания наночастиц металла на носителе, его состояние перестает представлять собой совокупность изолированных частиц, образуя ансамбль, в котором при оптимальном расстоянии между частицами становится возможна электронная проводимость. Увеличение количества введенного металла в носитель должно приводить к росту скоростей процессов с участием НК как за счет повышения емкости одного из компонентов системы, так и за счет увеличения удельной проводимости. С другой стороны, более высокое содержание металлических частиц, чем противоионов матрицы, обеспечивающих активный сток продуктов реакции (быстрые ионообменные стадии), может существенно изменить скорость и механизм процесса. Между тем, составить общее представление о влиянии количественного содержания металла на скорость и механизм гетерогенной реакции восстановления кислорода, прибегая к имеющимся данным (Д.В. Конев, Н.В. Соцкая, Л.А. Шинкевич), не представляется возможным. Вследствие этого возникает

потребность в установлении связи между содержанием частиц металла в ионообменной матрице и кинетическими и динамическими характеристиками восстановления кислорода, что позволит сделать обоснованный выбор относительно оптимальной емкости металлического компонента в композите.

Цель работы: установление роли кооперативных взаимодействий наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) и ионообменных групп полимера в кинетике и динамике восстановления растворенного в воде кислорода и обоснование выбора состава нанокompозита металл-ионообменник для глубокого обескислороживания воды.

Задачи:

1. Получение и физико-химическая характеристика нанокompозитов металл (Cu, Ag, Bi, Ni)-ионообменник КУ-23, в ряде исследований – КУ-2-8, Purolite A109, Purolite D24002.

2. Исследование кинетики восстановления кислорода нанокompозитами металл-ионообменник в зависимости от природы и содержания металла (емкость 1-10 мэкв/см³).

3. Исследование динамики редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник в зависимости от природы и содержания металла.

4. Практическое применение результатов работы в процессах обескислороживания воды и концентрирования металлов.

Научная новизна.

• Впервые выявлен фактор, отвечающий за степень полноты химического осаждения частиц металла в сульфокатионообменник. На примере серебра и его прекурсоров (галогенидов серебра) показано, что этим фактором является адсорбция галогенид-анионов (коионов), в результате которой частицам галогенида серебра сообщается одноименный заряд. Повышение адсорбции анионов в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$ приводит к снижению степени полноты восстановления металла.

- Установлено, что при химическом осаждении металла (на примере меди) в ионообменную матрицу количество агрегатов наночастиц увеличивается пропорционально емкости вплоть до 5 циклов осаждения, с дальнейшим наращиванием емкости – снижается и происходит их укрупнение. Максимальное число агрегатов приходится на порог образования единого по электронной проводимости перколяционного кластера.

- Показано, что в ряду $Ag < Bi < Ni < Cu$ наблюдается увеличение скорости реакции единичного зерна НК с растворенным в воде кислородом и возрастание степени редокс-сорбции кислорода на зернистом слое. С ростом константы скорости реакции в данном ряду происходит смена лимитирующей стадии с кинетической на внутридиффузионную, обеспечивающую максимальную скорость процесса, и размер частиц металла становится менее значимым фактором.

- Найдено, что по мере увеличения содержания меди ($1-10 \text{ мэкв/см}^3$) количество восстановленного кислорода сначала растет и на рубеже порога перколяции электронной проводимости нанокompозита достигает предельных значений. При низком содержании меди и ее нахождении в виде изолированных частиц в суммарном процессе окисления преобладает их локальная ионизация (до Cu^{2+}) в присутствии противоионов H^+ . Когда отдельные агрегаты наночастиц кооперируются в единый перколяционный кластер, определяющая роль принадлежит не равномерной ионизации металла, а образованию слоев оксидных продуктов (Cu_2O , CuO).

- Обнаружено, что в динамических условиях в силу различной скорости распространения концентрационных фронтов ионных и оксидных продуктов по высоте слоя зависимость времени проскока от емкости НК по металлу обнаруживает экстремальный характер. Максимум времени проскока приходится на момент образования бесконечного кластера и появления кооперативных взаимодействий по всему материалу НК.

Практическая значимость работы. Экспериментальными данными обоснована наибольшая эффективность использования медьсодержащих нанокompозитов с емкостью 5 мэкв/см³ для длительного и глубокого обескислороживания воды. Показана возможность глубокого удаления растворенного кислорода из воды от 8000 мкг/л до ≤ 10 мкг/л. Обескислороживающий аппарат (патент № 134527 RU) с насадкой рекомендуемого нанокompозита введен и апробирован в замкнутом контуре отопительной системы на предприятии ГК «Протэк» г. Воронежа, что подтверждено соответствующим актом о внедрении.

Возможность циклического химического осаждения металла в ионообменниках (КУ-23, КУ-2-8, Purolite A109, Purolite D24002) положена в основу разработанного способа концентрирования химически активных металлов в виде труднорастворимых осадков их соединений на примере выделения ионов никеля из растворов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Степень полноты восстановления наночастиц металла в ионообменнике, полученных путем ионообменного насыщения, осаждения и восстановления, определяется зарядовым состоянием прекурсора за счет адсорбции коионов.

2. При циклическом химическом осаждении металла в ионообменную матрицу и кооперации частиц вплоть до появления бесконечного электронпроводящего кластера преобладает образование новых агломератов частиц, после чего преимущественно происходит срастание и укрупнение существующих агрегатов.

3. В ряду $Ag < Bi < Ni < Cu$ наблюдается увеличение константы скорости реакции единичного зерна НК с растворенным в воде кислородом и возрастание степени редокс-сорбции кислорода на зернистом слое.

4. Количество восстановленного кислорода единичным зерном и зернистым слоем нанокompозита металл-ионообменник в зависимости от содержания металла достигает предельных значений у порога возникновения

единого электронпроводящего кластера и появления общих кооперативных свойств частиц металла.

5. Увеличение содержания металлического компонента ведет к смене механизма от активного растворения изолированных частиц металла с участием ионообменных групп до окисления приповерхностного слоя зерна с образованием оксидов, которое после порога перколяции электронной проводимости становится преобладающим.

Личный вклад автора. Автором поставлены задачи исследования, получены основные экспериментальные данные, проведена их обработка и анализ, сформулированы выносимые на защиту положения, выводы, подготовлены статьи и представлены устные и стендовые доклады.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, из которых 7 статей, 1 патент и 7 тезисов докладов. Основные результаты работы докладывались на V и VI Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж – 2010, 2012), Международных конференциях «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Krasnodar, Russia – 2010, 2011, 2012, 2013), International Conference on Ion Exchange «IEX 2012» (Cambridge, UK – 2012).

Структура диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения, изложена на 179 страницах, содержит 49 рисунков, 27 таблиц. Список литературы включает 224 библиографических 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 № 09-03-00554, 10-08-91331-ННИО_a, 11-08-00174_a, 14-08-00610_a).

Основные принятые обозначения

- C_0 – концентрация кислорода в растворе (моль/м³);
 \bar{c}_i – концентрация сорбированных ионов металла ионообменником (мэкв/см³);
 D – коэффициент диффузии молекулярного кислорода в нанокompозите (м²/с);
 d – размер зерна нанокompозита и частицы металла (мм, нм);
 E^0 – стандартный электродный потенциал (В);
 $f(R)$ – плотность радиального распределения частиц металла по грануле;
 J_V – поток окислителя из раствора в нанокompозит в расчете на объем композита (моль/м³с);
 I – интенсивность линии на рентгенограмме;
 K – константа скорости реакции взаимодействия кислорода с металлом с образованием ионов металла (м^{2.5}/(с·моль^{0.5}));
 ℓ – высота слоя нанокompозита (м);
 N – число циклов осаждения металла в нанокompозит;
 n, m – формальные кинетические порядки по ионам водорода и молекулам кислорода;
 R – радиальная координата (м);
 R_0 – радиус гранулы нанокompозита (м);
 r_0, r – начальный и текущий радиус частицы металла (м, нм);
 S – площадь сечения цилиндрического слоя зерен (м²);
 u – линейная скорость протока раствора (м/ч);
 V – объём (м³, см³, л, мл);
 V_m – мольный объём (м³/моль);
 X – безразмерная пространственная координата;
 y – координата (м);
 z – число электронов в реакции окисления/восстановления;
 α – степень полноты редокс-реакции, степень завершенности сорбционного процесса;
 δ_i – толщина слоя i -продукта (м);
 δ'_i – толщина i -реакционного слоя (м);
 ε_i – содержание i -го компонента в ионообменнике (мэкв/см³, ммоль/см³);
 η – коэффициент использования слоя;
 Θ° – угол рассеяния рентгеновских лучей;
 ξ_i – безразмерная пространственная координата i -стадии последовательной реакции;
 $\varphi(d)$ – функция гранулометрического распределения частиц металла по размерам;
 χ – доля зерен нанокompозита в объеме слоя;
 ω – порозность гранулы нанокompозита.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В настоящей главе с различных позиций рассмотрены особенности нахождения металлов в наносостоянии в составе пористых полимеров и ионообменников. Освещены основные области практического использования таких нанокompозитов. Приведен подробный обзор кинетики и динамики восстановления веществ нанокompозитами металл-полимер, а также проанализированы подходы математического описания. Подчеркнута особая значимость учета размера частиц и их содержания при исследовании и моделировании взаимодействия растворенного в воде кислорода с нанокompозитами. Рассмотрено современное состояние вопроса о циклическом концентрировании металлов в ионообменных матрицах и удалении молекулярного кислорода из воды.

1.1. Наночастицы и нанокompозиты

В последние годы в результате получения новых материалов, совершенствования методов их изучения, прогресса в технологии наноматериалы привлекают значительное количество исследователей [1, 2]. Нанометровый размер и переход от массивного твердого тела с зонной структурой к отдельным электронным уровням вызывают появление новых физических свойств: оптических, электронных, магнитных, механических, тепловых [1, 3]. Частицы с таким размерным диапазоном реакции с их участием проявляют так называемые размерные эффекты, если параметры их структурных элементов хотя бы по одному направлению соизмеримы (или меньше) с корреляционным радиусом того или иного химического или физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами зародыша новой фазы) [4]. Наночастицы обладают избыточной по сравнению с однородными материалами энергией вследствие того, что значительное число атомов находится на поверхности, доля которых растет с уменьшением размера частиц [5]. Создание

композиционных материалов на основе наночастиц благоприятствует не только повышению химической активности, но и приданию многофункциональных свойств по сравнению с их единичными составными частями.

1.1.1. Наночастицы металлов и их соединений в различных носителях

Термодинамические аспекты наносостояния. Термодинамические свойства и особенности превращения наноразмерных веществ рассматриваются с помощью применения термодинамических потенциалов. Однако, термодинамический аппарат, традиционный для макроскопических систем, не может быть полностью применён для описания нанообъектов. Наиболее удобно выражать химический потенциал как функцию размера нанокристалла, что и сделано в [5, 6], где в предложенной интерпретации первого и второго начал термодинамики размер частиц связывают с известным выражением дисперсности и наличия дефектов. Автор работы [7] получил выражение для поверхностной энергии как функции не только размера нанокристалла, но и его формы.

Русанов [8], используя выражение статистической механики для химического потенциала, детализирует энергию Гиббса и выделяет три энергетических составляющих: энергия Гиббса отдельной структурной единицы в вакууме, работа переноса структурной единицы вглубь наночастицы, работа переноса структурной единицы на поверхность наночастицы. Последний компонент учитывает разницу в энергетическом состоянии поверхности и объема наночастицы. Дальнейшие выводы приводят к результату о возможности наличия границы размеров частиц, ниже которой их устойчивое состояние становится невозможным.

Похожий подход использует и Plieth [9]. Для кластера размером ~ 1 нм изменение свободной энергии связывают с изменением поверхностного натяжения и поверхностной площади. При переходе к кластерам, содержащих всего лишь несколько атомов, энергия Гиббса выражается как

сумма энергии сублимации, энергии объединения в кластеры из единичных атомов, энергии взаимодействия поверхностных атомов с молекулами растворителя. Изменение свободной энергии в данном случае может быть рассчитано на основании квантового подхода.

Из приведенных работ и выражений для химического потенциала следует, что с уменьшением размера частиц окислительно-восстановительный потенциал веществ снижается по сравнению с компактными материалами. Этот факт подтверждается данными для металлов Bi, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Hg из [10, 11].

Контролируемый синтез наночастиц. При варьировании полимерных систем и использовании разных подходов могут быть получены наночастицы, различные по форме и размерам, в наноструктурном полимерном окружении [12]. Нанопоры полимерной матрицы представляют собой нанореакторы, размер которых ограничивает размер кластера. Степень сшивки матрицы, в свою очередь, позволяет регулировать размер пор.

В пористых материалах в одной поре могут образовываться несколько изолированных нанокластеров, меньшего чем пора размера. Минимальный критический размер зародыша определяется не столько размером пор, а сколько термодинамикой нуклеации и исходной концентрацией атомов кластера в пространстве. Потенциальный барьер нуклеации в поре понижен вследствие влияния стенки пор [1].

Функционализацией полимера можно добиться контроля над расстоянием между частицами, а также вызывать анизотропное упорядочение наночастиц [2]. Число связывающих центров и размеры координирующих центров использованных в работе [13] водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов определяют размер образующихся частиц.

В случае химического восстановления металла в полимерной матрице возможно регулировать объемное распределение металла соотношением кинетических параметров реакции – коэффициента диффузии D и константы

скорости k [14]. При $D \ll k$ скорость отложения металлических частиц лимитируется скоростью диффузии, и ширина реакционной области минимальна, тогда как при $D \gg k$ ситуация прямо противоположная: реакционная область распространяется на все поперечное сечение полимерной пленки. Для создания желаемой дисперсности достаточно остановить реакцию в соответствующий момент.

Следует иметь в виду, что скорости процессов в объеме наносистем имеют повышенную чувствительность к малым изменениям условий их реализации. Действуют механизмы усиления малых флуктуаций, доводящие их до макроскопического масштаба. Эти механизмы приводят к тому, что часто в практически одинаковых условиях процесс протекает с существенно разной скоростью и приводит к разной функции распределения частиц вещества по свойствам [15].

Самоорганизация и эволюция наночастиц в матрице. Одна из важнейших особенностей высокоактивных наночастиц – их сильное взаимодействие с компонентами среды, в которой они формируются. На физическом уровне такое взаимодействие проявлялось, например, в движении частицы в нанопоре ионообменной сульфосмолы в гидратированной форме, способствующей проявлению диффузионного движения [1]. На химическом уровне возможно образование связей между металлическими наночастицами и элементами полимерной цепи. Например, в [13] по данным ИК-спектроскопии обнаружены связи между частицами серебра и кислородом эфирных групп полимера. С другой стороны, вводимый металл также оказывает воздействие на окружение. Авторами [16] показано, что серебро увеличивает гидрофильность активированного угля за счет появления новых кислотных центров в результате окислительного действия на угольную матрицу ионов серебра или молекул кислорода при разложении Ag_2O .

С течением времени сформированные в пористых телах наночастицы эволюционируют под действием перераспределения вещества и энергии как

внутри частицы, так и со средой. Описана [13] эволюция наночастиц по размерам от унимодального вначале до бимодального спустя 10 недель. Число мелких частиц (2 нм), обладающих стабильностью, растет, а размеры крупных частиц увеличиваются со временем, их концентрация падает.

Высокореакционные наноразмерные частицы и их ансамбли способны к самоорганизации и самосборке [17]. Из-за высокой поверхностной энергии наночастицы часто принимают сферическую или почти сферическую форму. Формирующиеся образования чаще всего характеризуются фрактальной структурой и называются «фрактальными кластерами» или «фрактальными агрегатами». Основные отличительные свойства таких образований – уменьшение по мере роста средней плотности вещества в формирующемся объеме с сохранением свойств самоподобия [4]. Образование таких фрактальных структур часто наблюдается и в металлполимерных наноккомпозитах. В работе [18] сообщается о самоорганизации нанокристаллов палладия в «гигантские кластеры» (giant clusters) со структурой самоподобия (рис. 1.1). Авторы предполагают, что этому способствует полимерная оболочка. Фрактальность является важным свойством для развития представлений о перколяционных структурах, возникающих в тех случаях, когда изолированные кластеры объединяются в большой проводящий кластер [4].

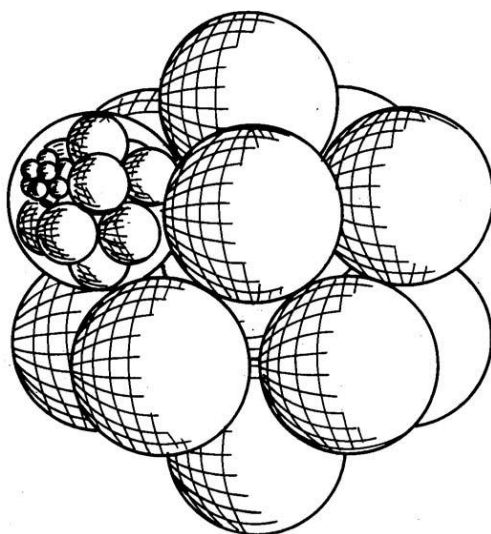


Рис. 1.1. Схематическое изображение образования гигантского кластера [18].

Коллоидные аспекты наночастиц металлов. Свойства поверхности нанокристалла и ее превращения во многом определяются окружающей средой. По отношению к жидкости наночастицы могут быть разделены на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Леофильные частицы, к которым относят оксиды и гидроксиды металлов, могут сорбировать молекулы из окружающей среды и образовывать прочные сольватные комплексы. Леофобные кластеры, к которым относят металлы, не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд [1]. Так, в [19] получены положительно заряженные частицы серебра под действием ультрафиолетового облучения в присутствии кислорода. Ультрафиолет вызывает окислительный разрыв цепи полиэтиленimina в присутствии органической кислоты с образованием фрагментов amino- и амидогрупп, а также формальдегида. Последний восстанавливает AgNO_3 . Образующиеся наночастицы серебра имеют положительный заряд вследствие протонирования поверхностными aminoгруппами. Такие наночастицы показали высокую активность в определении отрицательно заряженных анионов SCN^- и ClO_4^- .

Координирующий лиганд может влиять на окислительно-восстановительный потенциал соли металла (прекурсора). Например, комплексы мягких лигандов со многими переходными металлами (Ag^+ , Pt^{2+} , Au^{3+} , Cd^{2+} , Pd^{2+}) имеют низкий редокс-потенциал из-за частичного переноса заряда от поляризованных лигандов к положительно заряженному металлу. На удивление, часто трудно поддаются восстановлению соли благородных металлов. Например, AuCl_4^- – сильный окислитель со стандартным потенциалом +1.00 В по сравнению с $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, который имеет стандартный потенциал –0.6 В. Восстановить $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ невозможно водородом даже при высоких давлениях [2].

Применение в катализе. Благодаря необычным свойствам, высокой активности и селективности системы с внедренными наночастицами металлов успешно применяются для решения многих прикладных задач, главной из которых является катализ. Металлы, в особенности металлы VIII группы системы Д.И. Менделеева, широко применяются в органическом синтезе [20, 21]: гидрогенизации [4, 22], окислении [5, 22, 23], гидрировании [12, 23–25] и дегидрировании [5, 26], изомеризации и алкилировании [27] органических веществ.

Большие перспективы открывает применение полимерных пленок в качестве матриц для электрокатализаторов – металлов платиновой группы. Создание систем металл–полимер–подложка позволяет применять их в процессах электроокисления водорода и простых органических соединений, восстановления кислорода и др. [28].

Достигнуты существенные успехи в создании высокоэффективных катализаторов фотокаталитических реакций на основе переходных металлов и полупроводниковых наноматериалов [4].

Биметаллические наночастицы. Ярким примером нанокомпозитных материалов, интенсивно исследуемых в последнее время, являются полимеры, содержащие наночастицы со структурой типа ядро-оболочка (core-shell). Такие наночастицы состоят, как правило, из ядра недорогого металла, покрытого каталитически активным благородным металлом [29]. Такой подход экономит расход драгоценного металла. Биметаллические частицы проявляют повышенную каталитическую активность [30, 31] и стабильность против окисления по сравнению с индивидуальными компонентами. Кроме того, имеются упоминания о полученных сплавах биметаллических наночастиц [2].

Применение в других областях. Наночастицы, иммобилизованные полимерными и углеродными матрицами, мицеллами, микроэмульсиями открывают безграничные возможности их применения в нанотехнологии. Малые частицы и наноразмерные элементы используются в производстве

новых материалов и конструкций специального назначения, в микроэлектронных (например, транзисторы и диоды) и оптоэлектронных устройствах, в интегральных микросхемах, в качестве полупроводниковых гетероструктур [2, 3]. Наноконпозиты служат элементами таких устройств, как актуаторы, преобразователи и сенсоры. Актуатор (actuator) – устройство, переводящее входящий импульс в движение. К примеру, в [5] описан наноразмерный электронный выключатель, приводимый в действие наночастицами серебра совместно с редокс-группами. Преобразователь (transducer) способен полученную энергию из одной системы переводить в иной форме в другую систему. О разработке электрохимических сенсоров химических и биологических веществ для контроля состояния окружающей среды, пищи, а также для медицинских целей говорится в [29, 32–34]. Ярко выраженные магнитные свойства наноразмерных металлов по сравнению с обычным состоянием позволяют использовать их в качестве наномангнитов. Воздействуя на них магнитным полем, можно добиться направленного транспорта носителя (например, лекарственного средства) [1].

Наноразмерные металлы в полимерных мембранах и углеродных носителях весьма перспективны в энергетической отрасли. Наночастицы металлов являются электрокатализаторами в электродах компактных источников тока и топливных элементов. Последние исследования в этой области [35, 36] направлены на поиск более эффективных и доступных катализаторов, нежели платина, которая считается традиционным катализатором в топливных элементах, но имеет тенденцию агрегировать и загрязняться промежуточными веществами электрохимической реакции. Успешным разрешением этой задачи оказалась замена чистой платины ее сплавами с Co, Ni, Ru, Sn, Mo, W, Os. Обнаруженная повышенная каталитическая активность объясняется бифункциональным действием сплава.

Чрезвычайно важной развивающейся областью является альтернативная водородная энергетика. Одним из способов экологически

безопасного получения водорода является фотокаталитическое разложение воды. Многие полупроводники под действием солнечного излучения проявляют фотокаталитические свойства, как например, TiO_2 с нанокристаллической структурой, или нанодисперсные покрытия «сокатализаторов» благородных металлов или оксидов металла на поверхности компактных электродов [35].

Другим важным направлением применения наноразмерных структур является нанофотоника, занимающаяся вопросами преобразования световой энергии в другие формы энергии. В последние годы большое внимание уделяется разработке солнечных батарей с использованием гибридных материалов на основе полупроводниковых нанокристаллов или коллоидных квантовых точек, которые являются перспективными компонентами таких систем, поскольку проявляют квантовый размерный эффект [37].

1.1.2. Наноконпозиты на основе ионообменников и их практическое применение

Ионообменные наноконпозиты представляют собой гетерофазные материалы, состоящие из ионообменной органической или минеральной пористой основы и диспергированного в ней неорганического компонента, имеющего нанометровый размер. Каркасом ионообменной части конпозита с подвижными противоионами могут являться минеральные (например, силикаты), угольные, либо синтетические высокомолекулярные вещества [38]. Преимущественно нас будут интересовать последние в силу их однородного состава и лучшей механической и химической стабильности. Неорганическим компонентом, иммобилизованным в ионообменном полимере, как правило, является металл или его нерастворимые соединения, способные к окислительно-восстановительным превращениям.

Впервые медь- и серебросодержащие анионообменные смолы были получены в 1949 г. американскими учеными Миллсом и Дикинсоном, которые показали их способность к удалению растворенного в воде

кислорода [39]. Начиная с 50-х годов металл-ионообменники были синтезированы и в России [40], получив широкое распространение. Такие системы классифицировались как «электроноионообменники» или «редокситы» [41, 42].

Присутствие функциональных групп в пространственной структуре ионообменника обеспечивает внедрение металла эффективно и равномерно. Вводимый металл диспергируется в порах и на поверхности. В порах он занимает отдельные участки, локализуясь вблизи ионогенных групп [10] (рис. 1.2).

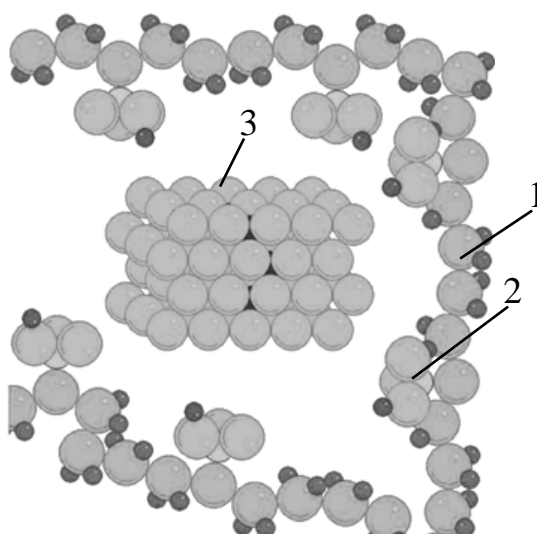


Рис.1.2. Схема строения поры нанокompозита металл-ионообменник [43]: 1 – углеродный остов поры, 2 – функциональные группы, 3 - наночастица.

Наряду с высокой химической и каталитической активностью металлических частиц неоспоримыми преимуществами нанокompозитов являются:

1. Агрегативная устойчивость малых частиц, достигающаяся без введения в систему лигандов-стабилизаторов.
2. Стабильность полимерной основы по отношению к химическим, механическим и термическим воздействиям.

3. Возможность контролировать количество осажденного металла и его распределение по матрице, размер наночастиц и их распределение по размерам.

4. Бифункциональность. Ионообменная матрица способна выполнять не только транспортные функции за счет развитой системы поровых каналов. Важно, что ионогенные группы предоставляют необходимые для реакции ионы, одновременно сорбируя продукты.

5. Способность к многократному использованию после регенерации.

Очевидно, что с введением наночастиц металла структура матрицы, ее транспортные и ионообменные свойства могут претерпевать изменения, степень которых во многом зависит от ее пористости, степени сшивки и гибкости полимерных цепей. Так, диффузионные характеристики таких полимерных пленок, как Nafion и МФ-4СК остаются прежними, если количество введенного металла невелико, соответствует ионообменной ёмкости материала. Согласно ионно-кластерной структурной модели Nafion [44] наночастицы формируются в гидрофильных полостях мембраны диаметром ~ 4 нм, которые служат шаблоном для образования изолированных наночастиц с узким распределением по размерам. При этом гибкая мембрана способна деформироваться, увеличивая размер полостей с водными кластерами до ~ 15 нм за счет сжатия соединяющих их каналов. В [44–47] отмечается, что при одном цикле осаждения серебра, размеры образующихся частиц составляют от 10 до 15 нм. При десятикратном осаждении серебра [46] вместе с изолированными наночастицами наблюдаются разветвленные скопления крупных частиц неправильной формы и их сростков в области гидрофобных полимерных цепей без функциональных групп. В [47] поверхностное модифицирование пленки Nafion серебром не повлияло ни на транспортные свойства, ни на ионообменную емкость. В [46] диффузионная проницаемость мембраны уменьшилась при увеличении концентрации используемых растворов насыщения и восстановления, но в целом имела тот же порядок, что и для

немодифицированной мембраны. По другим данным [48] значения коэффициентов самодиффузии противоионов в мембране возросли в случае больших агломератов (наностержни, губчатые наночастицы). Крупные агрегаты способствовали развитию сети водных кластеров, что в свою очередь повышало мобильность ионов. Там же показано, что степень гидратации противоионов, зависящая от природы иона, также оказывает влияние на скорость самодиффузии.

Жесткие сшитые матрицы гранулированных ионообменников гелевого типа в меньшей степени подвержены пластической деформации. Внедрение серебра аналогично механически расширяет поры, как показано в [49] от 1,9 нм до 4,4 нм в зависимости от количества металла. Однако, многократное осаждение металла не приводит к дальнейшему увеличению размера кристаллов и пор [46].

Наноконпозиты на основе макропористых ионообменников имеют достаточную диффузионную проницаемость. Металл занимает до 16-25% порового объема, благодаря чему ионогенные группы экранируются металлической медью незначительно [10]. Коэффициенты диффузии ионов для 1 и 5 посадок меди совпадают между собой, а для 10 и 15 посадок снижаются в 1,5 раза [50]. При этом структура трехмерных ионообменных матриц практически не изменяется при введении в них различного количества наночастиц металла [51].

Наноконпозитам металл-ионообменник с управляемыми характеристиками металлического компонента и активными ионогенными группами посвящено большое количество исследований, они являются перспективными материалами для применения во многих технологических сферах. Некоторые примеры полученных металл-ионообменников и предложенные пути их практического использования обобщены в табл. 1.1.

Одним из главных прикладных направлений их использования, несомненно, является редокс-сорбция. Наноконпозиты-редокситы способны не просто сорбировать вещества из газов и жидкостей за счет ионного

Таблица 1.1.

Наноконпозиты металлов/гидроксидов металлов в различных ионообменных матрицах и их применение

Нано-частица	Размер, нм	Полимерная основа	Функциональные группы	Применение	Ссылка
Сорбция, редокс-сорбция					
Ag, Cu	–	Duolite A-2 Duolite A-3	-NH ₂	Удаление растворенного кислорода из воды	Миллс [39]
Cu	–	KY-1	-SO ₃ H, -OH, -H	Удаление растворенного кислорода из воды	Кожевников [40]
Fe(OH) ₂	–	KY-11	-SO ₃ H, -COOH, -OH	Совместное обескислороживание, умягчение и обессоливание	Кожевников [40]
Cu	20-500	KY-23	-SO ₃ H	Удаление растворенного кислорода из воды	Кравченко [52, 53]
Cu(OH) ₂	–	КБ-4П-2	-COOH	Совместная очистка воды с одновременным концентрированием металлов	Вольф [54]
Cu, Zn	–	Duolite A7 Duolite A365 Fuji PEI CS-07 Purolite A109 Purolite A107 Amberlite IRA-35	-NH(CH ₃) -NH ₂ -NH ₂ -NH(CH ₃) -N(CH ₃) ₂	Селективное выделение и концентрирование тяжелых металлов	Кравченко [55]
Fe(OH) ₃ Zr(OH) ₄ Ti(OH) ₄ Al(OH) ₃	5-10	Purolite C100 Purolite A400	-SO ₃ H [R ₄ N] ⁺ Cl ⁻	Сорбция ионов мышьяка, тяжелых металлов, фосфатов	SenGupta [56–58]

Катализ, электрокатализ					
Pd	–	Lewatit K6333 Lewatit K333 Lewatit K3433	$[R_4N]^+Cl^-$ $[R_4N]^+OH^-$ $[R_3N]^+OH^-$	Каталитическое удаление растворенного кислорода из воды, морской воды, напитков	Каталог продукции [59]
Ag	15	KY-2-8 МФ-4СК МА-40 МК-40	-SO ₃ H -SO ₃ H N ⁺ (R) ₃ , N=, N≡ -SO ₃ H	Катализ реакции диссоциации воды	Шельдешов [60], Беспалов [46]
Ni(OH) ₂ Cu(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Cr(OH) ₃ Co(OH) ₂	–	Биполярные мембраны МБ-2; МФ-4СК+Ralex АМН-Pes	–	Катализ реакции диссоциации воды	Шельдешов [61-63]
Pd	20	Lewatit K2621	-SO ₃ H	Каталитическое получение H ₂ O ₂ из метанола	Corain [64]
Ag	–	KY-23 KY-2-8 АВ-17-8	-SO ₃ H -SO ₃ H -N ⁺ (CH ₃) ₃	Катализ окисления метанола в воде и этанола в этиловом спирте	Золотухина [65]
Au	3-16	FPC3500 IRC748 IRA743 IRA96SB HPA25	-COOH -N(CH ₂ COOH) ₂ -NCH ₃ CH ₂ (CHOH) ₄ CH ₂ OH -N(CH ₃) ₂ -N ⁺ (CH ₃) ₃	Каталитическое окисление глюкозы и 1-фенилэтанола молекулярным кислородом	Ishida [66]
Pd	–	Amberlyst 15	-SO ₃ H	Каталитическое гидрирование С=С связи	Seki [67]
Au	15-20	Amberlite IRA-400	$[R_4N]^+Cl^-$	Каталитическое восстановление 4-нитрофенола	Pal [68]
Pd, Cu, Ni, Co	–	Amberlite IRA-400 Amberlite IRA-120 Doulite ES-1101 Doulite ES-2101 и др.	$[R_4N]^+Cl^-$ -SO ₃ H – –	Катализ в реакции замещения на более благородный металл. Катализ последующего осаждения второго металла.	Warshavsky [69]

Cu	20-30	МК-40	-SO ₃ H	Катализ электровосстановления нитрат-ионов	Чайка [70]
Au	15-20	Nafion	-SO ₃ H	Электрокатализ редокс-превращения красителя феносафранина	Selvaraju [71]
Сенсоры					
Ag	30-50	Nafion	-SO ₃ H	Электрохимическое определение Cr(VI)	Xing [72]
Ag	200	Nafion	-SO ₃ H	Визуальное определение формальдегида	Zhang [73]
Pt/Cu, Pd/Cu	2-4	Полиэфирэфиркетон	-SO ₃ H	Электрохимическое определение H ₂ O ₂	Муравьев [29]
Другие нанокompозиты (без указания приложения)					
Ag	2-4	Purolite C100E	-SO ₃ H	–	Муравьев [49]
Au	3-7	Amberlyst BD20 Amberlyst EBD400 Lewatit K1221 Lewatit K2621	-SO ₃ H	–	Corain [74]
Pd, Pt Ni	2-50 2-5 –	Amberlyst 70	-SO ₃ H	–	Corain [75]
Ni	3-8	Дивинилбензол	-COOH	–	Akamatsu [76]
Ag	2-8	Акрил-дивинил-бензол D113	-COOH	–	Qian [77]
Pt	2-5	Стирол-дивинил-бензол D001	-SO ₃ H	–	
Ag, Cu	2-5	МФ-4СК	-SO ₃ H	–	Ярославцев [78]
Ag	2-5	Nafion	-SO ₃ H	–	Patra [48]
Ag A ₂ S	10-13	Nafion	-SO ₃ H	–	Sun [44, 45]
Ag	15	Nafion	-SO ₃ H	–	Sachdeva [47]

обмена, но также иммобилизовать их за счет окислительно-восстановительных реакций с металлической фазой. Главным образом, редокситы известны как поглотители молекулярного кислорода, растворенного в воде [39, 40, 52–54]. Подробнее об этом будет рассказано в заключительной части настоящей главы. Наноконпозиты на основе гидроксида железа – превосходные сорбенты веществ, загрязняющих окружающую среду, мышьяка, фосфатов, тяжелых металлов [56–58].

Другим не менее значимым практическим применением благородных металлов в ионообменных матрицах является катализ реакций органических и неорганических веществ [22, 64–71]. Например, гидроксиды переходных металлов в биполярных мембранах увеличивают на несколько порядков диссоциацию воды. Такие мембраны позволяют получать протоны и гидроксильные ионы из молекул воды при их поляризации электрическим током, что применяется при корректировке рН растворов без добавления химических веществ и образования побочных продуктов, конверсии растворов солей в кислоты и основания, непрерывной электрохимической регенерации ионитов [61–63].

Причиной исключительной активности металлсодержащих композитов является их бифункциональная природа, кроющаяся в совместном действии смежных с металлическими центрами кислотных групп [67, 79, 80]. К сожалению, механизм бифункционального действия таких катализаторов в литературе подробно не обсуждается. Другие примеры использования функциональных композитов в органическом синтезе приведены в обзоре Б. Корэйна [81].

Применение наноконпозитов в качестве элементов электрохимических сенсоров обеспечивает высокочувствительное определение веществ вплоть до уровня нескольких единиц ppb (мкг/л). Введение металла создает ббольшую поверхностную площадь и улучшенные электротранспортные характеристики благодаря конвергентной диффузии к совокупности изолированных наночастиц [72].

Протонпроводящие мембраны типа Nafion, содержащие наночастицы платины, служат твердым электролитом топливных элементов [82]. Для улучшения их эксплуатационных характеристик проводят модификацию неорганическими добавками, наиболее распространенными из которых являются оксид кремния, циркония, титана [83, 84].

Любопытно использование электроактивных ионных металл-полимеров в качестве актуаторов, которые могут изменять форму и размер под действием электрического импульса. Электроактивные полимеры проявляют свойства подобные биологическим системам, поскольку могут имитировать поведение биологических мускулов [85–87]. С этой точки зрения привлекательно их применение в биотехнологии в качестве искусственных мышц, роботов.

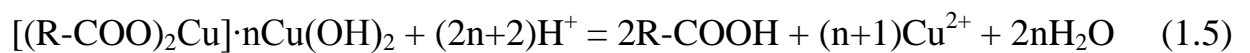
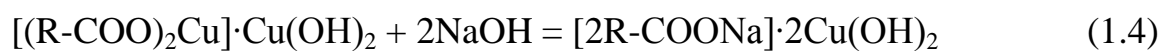
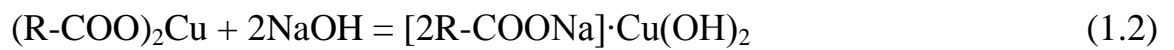
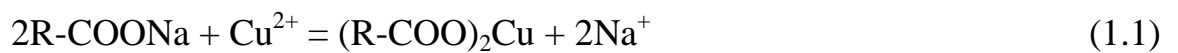
В дополнение к сказанному, отметим, что серебро в составе нанокompозитов проявляет бактерицидные свойства, что может быть использовано в совместных водоочистных и обеззараживающих фильтрах [88–90].

1.1.3. Получение нанокompозитов металл-ионообменник как способ концентрирования металлов

Проблема разделения или выделения компонентов из сложных по составу растворов решается разнообразными химическими и электрохимическими методами: разделением, осаждением, экстракцией, сорбционным концентрированием, селективным восстановлением. Наиболее широкое применение находят комплексообразующие ионообменники [91] и катионообменные смолы, с активными центрами – сульфогруппами и карбоксильными группами. Карбоксильные катионообменники сорбируют ионы переходного металла в результате ионно-координационного взаимодействия [92].

Однако в процессах извлечения металлов можно реализовать и другой метод накопления малорастворимых соединений [54], например

гидроксидов, в матрице катионообменника. Сорбция проходит по схеме: сорбция металла – обработка раствором щелочи – вторая сорбция металла – вторая обработка раствором щелочи – и так далее, а в конце – результирующая обработка кислотой. Здесь после процесса сорбции следует окислительно-восстановительная реакция. На этой стадии параллельно происходят два процесса: замещение ионообменно сорбированного иона металла на ион H^+ и растворение находящегося в матрице катионита гидроксида. В результате получается высококонцентрированный раствор соли металла:



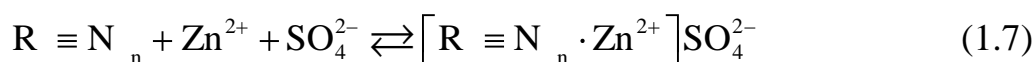
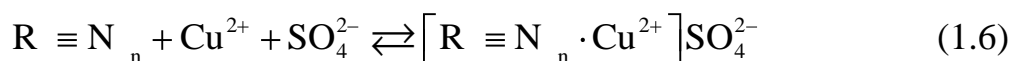
Подобная схема поглощения металлов с одновременным их концентрированием в фазе ионообменника может быть весьма полезна при разработке методов очистки сточных и оборотных вод, содержащих ионы металлов: за счет исключения промежуточных кислотных обработок сокращается расход времени и реагентов при регенерации, а из более концентрированных растворов после результирующей кислотной регенерации легче извлекать металлы для вторичного использования [54].

Количество возможных «посадок» гидроксида металла зависит от исходной концентрации его ионов в растворе и от удельного суммарного объема пор. Чем более концентрирован исходный раствор, тем быстрее «заполняется» гидроксидом катионообменник. Кроме того, накопление гидроксида приводит к некоторому уменьшению ионообменной емкости в последующих циклах по сравнению с предыдущими, что может объясняться как пространственным затруднением доступа ионов металла к ионогенным группам из-за наличия частиц гидроксида, так и сжатием матрицы катионита вследствие электростатического взаимодействия с частицами гидроксида

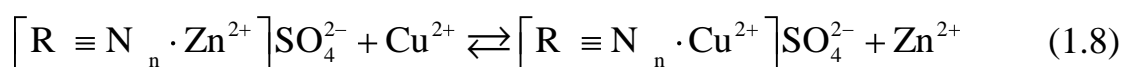
металла, играющими в таком случае роль «дополнительного сшивающего реагента» [54].

При селективном выделении и многократном концентрировании меди в виде ультрадисперсного осадка из разбавленных Cu^{2+} - Zn^{2+} -содержащих растворов аминоанионообменником механизм процесса сводится к образованию комплексов меди и цинка с аминогруппами ионообменника, последующему ионообменному вытеснению ионов Zn^{2+} из анионообменника за счет большей селективности к ионам Cu^{2+} и химическому восстановлению ионов Cu^{2+} в несорбируемую форму – дисперсную металлическую медь [55]. Основные реакции, протекающие в цикле насыщения–восстановления:

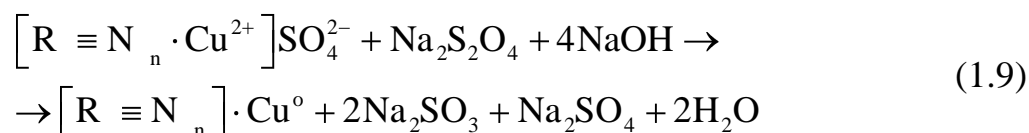
а) комплексообразование (сорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+})



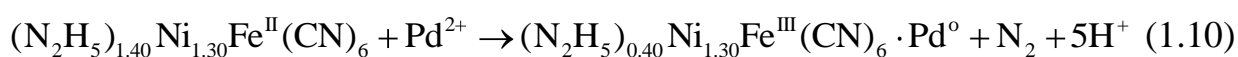
б) вытеснение ионов цинка ионами меди из комплексов



в) восстановление медно-анионитного комплекса дитионитом натрия



Наконец, сорбция может завершаться химическим взаимодействием сорбируемого вещества с функциональными центрами сорбента. С помощью ферроцианидного сорбента извлекают и одновременно восстанавливают до металлического состояния ионы Pd^{2+} по схеме [93]



Здесь процесс сорбции сопровождается окислительно-восстановительной реакцией.

Поскольку в нашей работе вопрос накопления и концентрирования металлов изучался на примере никеля, перейдем к рассмотрению известных методов его извлечения.

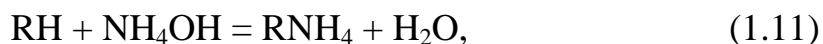
На сорбционные и координационные свойства катионообменников существенное влияние оказывает их пространственная структура, а именно степень сшитости полимера [94]. Увеличение степени поперечных связей ведет к ограничению подвижности сорбированных ионов никеля [95]. В менее сшитом катионите полимерные цепочки более подвижны, но из-за большого размера молекулы мостикообразователя они находятся на таком расстоянии, что вероятность координации ионом Ni^{2+} двух, а тем более трех функциональных групп не высока, а воздействия электронной структуры иона металла на окружение не достаточно, чтобы матрица необходимым образом деформировалась. С ростом количества сшивающего агента, полимерные цепочки сближаются, увеличивается число функциональных групп в расчете на единицу объема смолы. Это способствует более выгодной координации иона Ni^{2+} с несколькими группами. При увеличении же концентрации внешнего раствора величина сорбции увеличивается с уменьшением степени сшитости полимера. При более высоких степенях заполнения катионообменника сорбируемыми ионами пространственная структура накладывает свои ограничения: с увеличением жесткости полимерной сетки доступность функциональных групп для необходимой координации падает. Если сравнить с ионами Cu^{2+} , то для них такого обращения величины сорбции не наблюдается [94]. По-видимому, это объясняется тем, что ион Cu^{2+} более лучший комплексообразователь, чем ионы Ni^{2+} . Поэтому вероятность координации ионом Cu^{2+} необходимого числа функциональных групп с вынужденной конформацией полимерных цепей выше, чем для ионов Ni^{2+} . Наилучшим сочетанием транспортных и сорбционных параметров характеризуются сильноокислотные сульфокатионообменные смолы со слабой степенью сшивки 2-4% [95] и макросетчатые карбоксильные катионообменники со степенью сшивки 3% [94].

Наиболее просто осуществимо выделение тяжелых металлов на сорбционных материалах за счет прохождения реакции ионного обмена с

получением в порах матрицы ионов металла (Cu^{2+} , Ni^{2+}). Существует способ технологического извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования, в котором выделение никеля осуществляется на комплексообразующих (иминодиацетатных) смолах [96]. Сорбцию никеля на ионообменной смоле проводят по меньшей мере на двух ионитовых фильтрах: сначала на первом – до проскока ионов никеля в фильтрат, затем на обоих фильтрах до полного насыщения обменной емкости первого, после чего его выводят на регенерацию, а сорбцию продолжают на втором фильтре с одновременной регенерацией первого отработанного фильтра, по окончании которой сорбцию никеля осуществляют снова на обоих фильтрах до вывода на регенерацию второго фильтра и т.д. Особенностью данного метода является регенерация смол, обеспечивающая возврат в производство богатого никелем раствора электролита.

Также известен способ извлечения никеля из сточных вод, включающий последовательное пропускание очищаемого раствора со сложным составом сначала через слабокислотный катионообменник КБ-4 в натриевой форме с целью выделения никеля, а затем через сильноосновный анионит АВ-7 в гидроксильной форме, выполняющего функции фильтра смешанного действия [97].

Наряду с этим возможно ионообменное селективное выделение меди в закомплексованном виде – в аммонийной форме – на карбоксильном катионообменнике [96]. Для этого в очищаемый раствор вводится раствор аммиака до значения рН 10,5 – 11. Аммиачная среда создает дополнительные условия для проведения первичной грубой очистки раствора благодаря образованию нерастворимых гидроксидов всех металлов, содержащихся в растворе. Ионы меди в таком растворе образуют растворимые аммиачные комплексы типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. В процессе контактирования раствора с избыточным содержанием аммиака с сорбентом создаются предпосылки для перевода карбоксильного катионообменника в аммонийную форму в соответствии с реакцией обмена



где R – условное обозначение карбоксильного катионообменника.

Теперь катионит в аммонийной форме способен осуществлять сорбцию комплексных ионов меди согласно реакции обмена



В случае предварительной обработки раствора аммиачным раствором и перевода катионообменника в аммонийную форму происходит селективный обмен комплексных ионов цветных металлов, и при этом не требуется применение смеси катионо- и анионообменников.

1.2. Влияние содержания металла в нанокompозите на его химическую и каталитическую активность. Перколяционные эффекты

Роль содержания металлического компонента в носителе представляет большой интерес в обеспечении высокой химической активности системы наночастиц. Присутствие металлического наполнителя придает композитам электропроводность, явление которой описывается теорией перколяции (протекания). Согласно теоретическим представлениям [4] в сильно неоднородной системе, когда одиночные проводящие частицы одной из фаз неупорядоченно распределены в непроводящей фазе, при увеличении объемной концентрации частиц C_p ($0 \leq C_p \leq 1$) происходит постепенный переход к их небольшим скоплениям, а затем к проводящим изолированным кластерам. При некотором критическом значении концентрации $C_{п,кр}$, называемом порогом перколяции, между изолированными кластерами возникают проводящие цепочки. В момент достижения $C_{п,кр}$ происходит скачкообразный переход системы в проводящее состояние. Для трехмерного пространства величина $C_{п,кр} = 0,15 \pm 0,01$ [4].

В металлполимерных пленках возможно два порога перколяции. Первый из них связан с переходом из непроводящего состояния в состояние с туннельной проводимостью, осуществляемой через полимерные прослойки

между частицами. Второй обусловлен переходом от туннельной проводимости к металлической [4].

Как показывает теория электрических контактов, прохождение тока возможно не только при непосредственном соприкосновении двух проводников, но и тогда, когда между ними имеется воздушный зазор или пленка диэлектрика. Наиболее вероятным механизмом переноса заряда в электропроводящих композициях считается туннельный эффект [98]. Он представляет собой прохождение («просачивание») электронов через потенциальные барьеры. Туннельный эффект имеет квантовомеханическую природу и связан с тем, что электроны обладают волновыми свойствами. Он играет заметную роль в тех случаях, когда линейные размеры потенциального барьера соизмеримы с атомными размерами. Туннельное сопротивление зависит экспоненциально от ширины зазора; при величине зазора 3 нм оно может составлять всего 10^{-8} Ом·м².

При участии полимера возможен иной путь реализации переноса заряда – прыжковая проводимость через поверхностные состояния подложки. Такой механизм проводимости имеет место между далеко разнесенными частицами металла, когда непосредственное туннелирование электронов через диэлектрические зазоры маловероятно [99]. Поверхностными состояниями, вероятно, выступают отдельные атомы или кластеры металла в матрице, которые недоступны для непосредственного наблюдения микроскопическими средствами. У благородных металлов вклад прыжковой проводимости оказывается выше вследствие их большей поверхностной подвижности.

Достижение порога перколяции, т.е. критических степеней заполнения поверхности, часто отражается на химических и каталитических свойствах нанокompозитов. В [100, 101] на примере нанесенных на SiO₂ катализаторов показано, что если реакция включает стадию, чувствительную к заряду на активном центре, то в области резкого скачка проводимости при сближении наночастиц на расстояния, допускающие перенос заряда, наблюдается

максимум каталитической активности. В [102] вместе со скачком электронной проводимости металлокомплексного полимера $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}\text{Cl}]^+$, допированного золотом, увеличивались кинетические параметры электромассопереноса в редокс-реакции $\text{Os}^{2+} \leftrightarrow \text{Os}^{3+}$. Выявлено, что перенос заряда происходит быстрее из-за сокращения межчастичного расстояния до 2,6 нм по сравнению с 5 нм между редокс центрами в чистом полимере.

Перколяционные эффекты свойственны и нанокомпозитам на основе ионообменников. Исследование удельного электрического сопротивления мембраны МФ-4СК и катионообменника КУ-2-8 показало, что поверхность мембраны/ионообменника начинает приобретать проводимость при содержании осажденного серебра, соответствующем примерно половине обменной емкости. Когда же количество серебра практически соответствует полной обменной емкости, наступает перколяционный переход [46, 60]. При многократном осаждении серебра в мембрану МФ-4СК получались объемно-модифицированные наночастицами образцы. При этом объемное сопротивление оставалось практически неизменным на протяжении первых пяти циклов осаждения, после чего постепенно снижалось. Причиной служило образование токопроводящих разветвленных скоплений и сростков частиц серебра, продвигающихся вглубь мембраны с каждым циклом насыщения-восстановления.

Вместе с этим известно [103, 104], что в медьсодержащих ионообменниках в реакции электровосстановления кислорода ток пика резко возрастает на рубеже пяти посадок в связи с перколяционной зависимостью проводимости от содержания металлического компонента. Скачок обусловлен переходом от отдельных агрегатов наночастиц металла к связанной системе агрегатов с общей электронной проводимостью.

Перколяционный максимум в ионообменных нанокомпозитах может возникать не только в случае электронной проводимости, но и ионной. В мембране причиной экстремальной зависимости проводимости от

содержания оксида кремния является резкое повышение концентрации дефектов на границе раздела электролита и допанта за счет сорбции на ней части подвижных ионов [43].

В заключение рассмотрим некоторые из известных способов контроля содержания металлического наполнителя в ионообменниках.

1. Регулирование количества ионообменных центров. Функционализацией исходно инертной полимерной основы возможно варьирование активных центров для последующего осаждения металла. Например, в [76] карбоксильные группы получали гидролизом сложноэфирных групп, сшивающих матрицу.

2. Варьирование концентраций растворов для ионообменного насыщения и/или восстановления [45, 46].

3. Варьирование времени насыщения ионами металла [45].

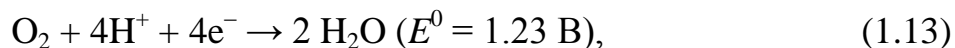
4. Варьирование времени десорбции ионов металла из ионообменника. В [47] ионообменную мембрану полностью в Ag^+ -форме выдерживали в растворе противоионов Na^+ определенное время, установленное по известной временной зависимости равновесия ионов серебра в мембране с ионами натрия внешнего раствора.

1.3. Редокс-сорбция веществ нанокompозитами металл-ионообменник

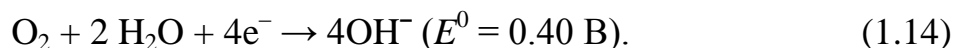
1.3.1. Основные кинетические закономерности и механизм

Благодаря диспергированному состоянию металла в ионообменных материалах и практически полной его доступности для окисления, нанокompозиты высокоэффективны в редокс-сорбции молекулярного кислорода. Ионообменная матрица со своей стороны не только создает реакционную среду, но и облегчает транспорт кислорода к активным центрам благодаря наличию гидрофобных зон, которые обладают повышенной способностью растворять кислород [105, 106].

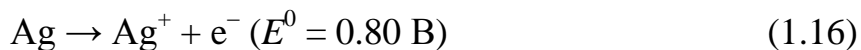
В качестве активных металлов в отношении кислорода наиболее изучены [10, 107, 108] медь и серебро. Самопроизвольно процесс окисления этих металлов может происходить в кислых, нейтральных и щелочных средах. В кислой среде (в Н-форме нанокompозита) восстановление кислорода протекает по реакции



в нейтральной и щелочной среде



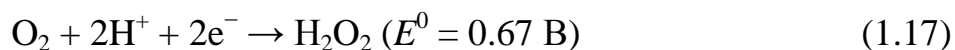
Для меди и серебра в кислых средах имеет место ионизация металла



С повышением рН окисление меди и серебра происходит сложно. В медьсодержащих ионообменниках происходит образование оксидов Cu_2O , CuO и их гидратированных образований. Относительно образования оксидов серебра вопрос спорен. Известно [109], что в щелочных средах растворение серебра происходит с образованием труднорастворимых соединений. Даже в нейтральных растворах обнаружено появление Ag_2O в присутствии нуклеофильных агентов (некоторые анионы), которые при адсорбции повышают электронную плотность поверхности наночастиц, изменяют уровень Ферми, и как следствие, снижают редокс-потенциал металлической поверхности [110]. Однако, по данным [108] в ионообменнике в Na-форме труднорастворимые продукты окисления серебра экспериментальным путем не обнаружены. Возможной причиной этого может служить сильное сродство катионов серебра к сульфогруппам матрицы.

Множество работ [111–118], преимущественно на примере электровосстановления кислорода нанодисперсными металлами в ионообменной мембране Nafion, свидетельствует, что реакция является размернозависимой. Электровосстановление кислорода является многоэлектронным процессом, протекание которого, в зависимости от экспериментальных условий, может происходить по двум разным

реакционным механизмам: по прямому четырехэлектронному маршруту (1.13), когда кислород восстанавливается сразу до воды, и по двухэлектронному пути (1.17), при котором кислород восстанавливается до пероксида водорода, после чего разлагается или довосстанавливается до воды:



При рассмотрении электрохимического процесса восстановления кислорода за меру каталитической активности дисперсного металла обычно принимают плотность тока. Рядом авторов [119–124] показано, что с уменьшением размера наночастиц благородных металлов эта величина увеличивалась. Полученные результаты интерпретируют структурными изменениями, которые происходят в нанокристаллах с уменьшением их размера. В случае золота [123] при попадании в размерный интервал 5-50 нм значительная доля более активной грани (110) оказывается на поверхности. Для серебра [124] обнаружена структурная зависимость механизма реакции от типа активных центров. Грани кристалла способствуют восстановлению по пути (1.13), а край и угловые участки – по маршруту (1.17). Так как уменьшение размера частиц приводит к увеличению площади поверхности и, следовательно, к увеличению количества атомов на грани кристалла, то преобладает четырехэлектронный процесс [124].

1.3.2. Кинетическое описание и модели

Квазигомогенное приближение. Первыми моделями, описывающими макрокинетику окислительно-восстановительной сорбции веществ нанокompозитами металл-ионообменник, были модели [125–129] с движущейся реакционной границей, разделяющей прореагировавшую и неокисленную части. В целом применение данных моделей изначально распространялось на широкий класс реакций с участием ионообменников и редокситов, сопровождающихся химической реакцией. Теоретическое описание базировалось на разработанной Гельферихом [130] модели,

включающей уравнение для внутренней диффузии окислителя через слой отработанного материала (2-ой закон Фика) и уравнение движения границы реакции (уравнение материального баланса), скорость которой принималась мгновенной

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla_x^2 c, \quad (1.18)$$

$$\varepsilon \frac{d\xi_r}{dt} = -D \left. \frac{\partial c}{\partial X} \right|_{X=\xi_r}, \quad (1.19)$$

где c – концентрация окислителя в нанокompозите, D – коэффициент диффузии окислителя внутри нанокompозита, полагающийся постоянным, t – время, ∇_x^2 – одномерный оператор Лапласа, X – пространственная координата, $X \in (\xi_r, X_0)$, ε – редокс-емкость, $\xi_r(t)$ – координата реакционного фронта, X_0 – координата границы композита и внешнего раствора. Условия однозначности следующие:

$$c(X, 0) = 0; \quad \xi_r(0) = X_0; \quad c(X_0, t) = c_0; \quad c(\xi_r, t) = 0. \quad (1.20)$$

Расширенные задачи и их решения для случая смешанной внешней и внутренней диффузии, а также с учетом параметров реакции с конечной скоростью обстоятельно рассматриваются в монографии [10].

Металлические центры в ионообменной матрице могут вступать в реакции, стадийно образуя оксиды различной степени окисления. В подобной ситуации две парциальные реакции идут с различной скоростью и пространственным разделением, меняются коэффициенты диффузии в каждом из отработанных слоев. Для полного описания редокс-сорбции с образованием двух межфазных границ, на которых проходят отдельные стадии последовательной реакции предложена модель [131–133]. Ограничимся рассмотрением этой физико-химической модели. Композит рассматривается как квазигомогенная среда с постоянной по объему фазы диффузионной проницаемостью и окислительно-восстановительной емкостью. Реакции окислителя с активными центрами локализованы в области границ раздела Red/Ox₁ и Ox₁/Ox₂, характеризуются эффективными

константами скоростей k_1 и k_2 . Внутри нанокompозита окислитель диффундирует через слои промежуточного и конечного продуктов реакции меняющейся во времени толщиной δ_1 и δ_2 с постоянными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 соответственно. Технически поставленная задача решалась заменой границы со стоком вещества на дополнительные реакционные слои, обладающие бесконечной диффузионной проницаемостью ($D'_1, D'_2 \rightarrow \infty$) и конечной толщиной ($\delta'_1, \delta'_2 = \text{const}$). В обозначениях параметров реакционных слоев введен символ «'». Математическое описание включает в себя систему уравнений

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla_x^2 c_i, \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t} = D'_i \nabla_x^2 c'_i - k_i c_i, \quad i = 1, 2. \quad (1.22)$$

Относительно недавно в работах А.И. Калиничева [134, 135] на базе неравновесной термодинамики был развит подход [136] для многокомпонентного ионного обмена, осложненного химической реакцией. В построенной модели учитываются потоки каждого компонента и интерференционные эффекты, возникающие вследствие влияния на диффузию отдельных ионов градиентов не только собственных химических потенциалов, но и других компонентов. Модель рассматривается как частный случай обычного многокомпонентного ионного обмена, но в присутствии особого компонента в виде множества активных наночастиц металла, включенных заранее при синтезе внутрь матрицы. В результате реакции компонентов с наночастицами образуется неподвижный комплекс с нулевым коэффициентом диффузии. Среда рассматривается как квазиоднородная. Имеются два сосуществующих маршрута: сорбция-десорбция компонентов на активных центрах (стоках) и диффузия компонентов смеси в порах матрицы. Математическая модель включает систему дифференциальных уравнений в частных производных (уравнения баланса масс), описывающую кинетический многокомпонентный массоперенос, условия

электронейтральности, классические уравнения Нернста-Планка для потоков i -компонентов, учитывая соотношения законов действующих масс для равновесий химических реакций ассоциации-диссоциации.

Кинетическое решение дано для 5-ти компонентной системы на примере сорбции кислоты (H_2SO_4), сопровождающейся двумя реакциями в порах (1.23) и на активных наночентрах (1.24):



$$[\text{HSO}_4^-] = K_A [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}] \quad (1.25)$$

$$[\text{RH}^+] = K_B [\text{R}^0][\text{H}^+] \quad (1.26)$$

Соотношения (1.25) и (1.26) описаны законом действующих масс с константами K_A и K_B . Компоненты SO_4^{2-} , HSO_4^- , H^+ характеризуются коэффициентами диффузии ($D_1, D_2, D_3 = \text{const}$), в то время как R^0 и RH^+ являются неподвижными ($D_4 = D_5 = 0$). В отличие от вышеприведенных моделей адекватность данного математического описания для нахождения распространяющихся во времени волн концентраций компонентов не была подтверждена опытными данными.

Все вышеперечисленные модели основаны на квазигомогенном приближении структуры нанокompозита, не учитывающем специфику гетерогенной реакции, протекающей на границе нанокристалл/раствор. Однако при современном уровне состояний исследования нанокompозиционных материалов такое рассмотрение допустимо для оценки их ионообменных характеристик [48, 137], но ни для реакций на поверхности твердофазных наночастиц.

Гетерогенные модели. Первые попытки учесть кинетические параметры гетерогенной реакции и особенности состояния твердых активных центров в пористых материалах были сделаны в 70-х гг. XX века. Теоретическое описание проводилось на примере распространенной реакции окисления CO кислородом на металлах платиновой группы [138]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2}, \quad (1.27)$$

$$t = 0: \theta_o = \theta_o^{(0)}, \theta_{CO} = \theta_{CO}^{(0)}, C = C_0(\xi), \quad (1.28)$$

$$\xi = 1: C = \frac{C_z}{C_v} H \theta_o, \quad (1.29)$$

$$\frac{d\theta_o}{dt} = \frac{d\theta_o}{dt} - \frac{DC_v}{C_z L} \left[\frac{\partial C}{\partial \xi} \right]_{\xi=1}, \quad (1.30)$$

где ξ – безразмерная координата; $C(t, \xi)$ – безразмерная концентрация диффундирующего вещества в объеме катализатора; D – коэффициент диффузии вещества в объеме катализатора ($\text{см}^2/\text{с}$); L – толщина слоя в котором происходит диффузия (см); θ_o, θ_{CO} – безразмерные концентрации адсорбированных кислорода и оксида углерода соответственно; C_z – удельное число активных центров на поверхности катализатора ($\text{молек}/\text{см}^2$); C_v – максимально возможное число частиц растворенного реагента в единице объема ($\text{молек}/\text{см}^3$); H – коэффициент растворения адсорбированного кислорода в объеме катализатора (см^{-1}); кинетические функции $d\theta_o/dt$ и $d\theta_{CO}/dt$ имеют вид

$$\frac{d\theta_o}{dt} = 2k_1 p_{O_2} (1 - \theta_o - \theta_{CO})^2 - 2k_{-1} \theta_o^2 - k_3 \theta_o \theta_{CO} - k_4 p_{CO} \theta_o, \quad (1.31)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2 p_{CO} (1 - \theta_o - \theta_{CO}) - k_{-2} \theta_{CO} - k_3 \theta_o \theta_{CO}, \quad (1.32)$$

где p_{O_2} и p_{CO} – парциальные давления газов, предполагаемые постоянными; $k_{\pm i}$ – константы скорости реакций. Таким образом, модель формально отражает каталитическую реакцию на активных центрах по «закону действующих поверхностей» и диффузию кислорода в объем катализатора. Учет диффузионной составляющей оказался существенным для интерпретации медленных переходных режимов.

Более полная модель [139], разработанная специально для металланесенных пористых полимеров, набухающих в жидкой среде, с различным

размером гранул основывается на кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда [138, 140]. Как и в предыдущих моделях, математическое построение выполняется на основе уравнений материального баланса и выражений для скорости реакции (на примере гидрирования органических веществ)

$$\frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} = \frac{D_i}{\epsilon r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{i,j}}{\partial r} \right) + \nu_i \xi_v, \quad (1.33)$$

$$\xi_v = c_{Pd} \frac{k_r c_{H_2}^a}{\left[1 + K_{H_2} c_{H_2} + c_{an} \right]^c} c_{en}, \quad (1.34)$$

$$i = 1, 2, \dots, n_c \quad j = 1, 2, \dots, n_f \quad (1.35)$$

с начальными условиями $c_{en,t_0} = c_{en,0}$; $c_{an,t_0} = 0$; $c_{H_2,t_0} = 0$. Здесь $c_{i,j}$ – концентрация i -го компонента во фракции j гранул полимера, D_i – коэффициент диффузии i -го компонента в набухшем полимере, r – радиальная координата, ϵ – пористость, ν_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента, ξ_v – скорость химической реакции, c_{Pd} – концентрация палладия, k_r – константа скорости, K_{H_2} – константа адсорбции водорода, c_{H_2} – концентрация водорода, c_{an} – концентрация циклогексана, c_{en} – концентрация циклогексена, n_c – число компонентов, n_f – число гранульных фракций.

Достоинство этой модели состоит в том, что путем подбора коэффициентов a , b , c в уравнении скорости (1.34) возможно установить тип контролирующей стадии и механизм химической реакции.

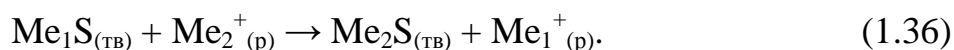
Размернозависимые модели. Следующим закономерным этапом развития теоретических представлений о макрокинетике процессов с участием нанокмозитов является учет размера наночастиц. Это обстоятельство представляется важным, поскольку с повышением степени дисперсности частиц происходит изменение удельной скорости реакции на их поверхности. Помимо этого в результате отвода продуктов с поверхности

прореагировавших металлических частиц имеет место уменьшение их размера или их полное растворение.

В нанохимии сложилось [5], что общий кинетический закон для макроскопического образца может быть получен усреднением кинетики по всем наночастицам. Описание процессов в подобных системах основано на использовании стохастического подхода. Этот подход вместо концентрации учитывает число молекул реагентов, которое является случайной величиной и определяется статистическими флуктуациями в числе реагирующих частиц. Обычно микроскопический подход требует численного моделирования с помощью компьютерного эксперимента при использовании молекулярно-кинетической и статистических теорий [1, 5, 141, 142].

Остановимся на макрокинетическом описании процессов, протекающих с участием полимерной матрицы и включенных в нее наночастиц металла или его соединений с заданным размером.

В этой связи примечательна работа [143], посвященная кинетике сорбции ионов металла биополимер-иммобилизованными металлосульфидами, представляющими из себя пористую полимерную матрицу (желатин, агар, пектин), несущую наноразмерные кристаллы сульфида металла (Pb, Zn, Cu, Mn). Металлосульфиды способны сорбировать ионы металла из внешнего раствора, при этом протекают несколько стадий: диффузионный подвод вещества через одну из фаз к поверхности раздела, адсорбция и ионообменная или химическая реакция на этой поверхности и отвод продуктов реакции через одну из реакционных фаз. Ионы десорбируемого металла, вытесняясь из структуры исходного сульфида металла, поступают в раствор, а ионы сорбируемого металла благодаря обменной реакции связываются с атомами серы в одну из модификаций сульфида данного металла



Такой сложный процесс описывается первым уравнением Фика для поступления ионов Me_2 к кристаллам сульфида и выражением для удельной

скорости сорбции на поверхности нанокристаллов, пропорциональной удельному диффузионному потоку и количеству Me_1S на поверхности кристаллов. Итоговое выражение принимает вид

$$dm/dt = -2K \cdot D \cdot K_{pm} C_{Me_2} \cdot A \cdot \alpha \cdot (M_1 - m) / l, \quad (1.37)$$

где m – удельная масса металла, K – константа скорости реакции, D – коэффициент самодиффузии воды, K_{pm} – поправочный коэффициент, учитывающий подавление диффузии воды полимерсвязующим матрицы, C_{Me_2} – концентрация ионов Me_2 во внешнем растворе, A – атомная масса сорбируемого элемента, $\alpha = 6d'/d$ – доля сульфида металла на поверхности отдельно взятого нанокристалла Me_1S , зависящая от d – размера кристаллита, d' – межплоскостного расстояния между слоями Me_1S , M_1 – количество нанокристаллов Me_1S по всей глубине сорбента и соответствующей 1 см^2 поверхности, l – толщина слоя сорбента.

Наряду с этим авторы [143] дополнительно учли весомый вклад проникновения сорбируемых ионов вглубь нанокристаллов, вывод чего мы не будем приводить здесь. С учетом указанного дополнения на основании расчетов выявлено, что на процесс ионного обмена существенное влияние оказывает размер нанокристаллов. Так, при размерах менее 100 нм наблюдается нелинейная зависимость времени заданной степени конверсии от размера кристалла (рис. 1.3). В дальнейшем с ростом размера кристалла наблюдается приближение к асимптоте с соотношением времени конверсии к размеру кристалла, равным примерно 2.5.

В серии работ [10, 144–148] предложена более строгая модель, учитывающая параметры как окислительно-восстановительной, так и ионообменной реакции (константа скорости, порядки реакции, коэффициент взаимодиффузии противоионов), а также характеристики металла (размер частиц и их распределение по размерам, распределение вдоль радиуса зерна). Основные предпосылки модели следующие. При погружении гранулы нанокompозита металл-ионообменник в водородной форме в воду с растворенными молекулами кислорода, происходит их диффузия по порам

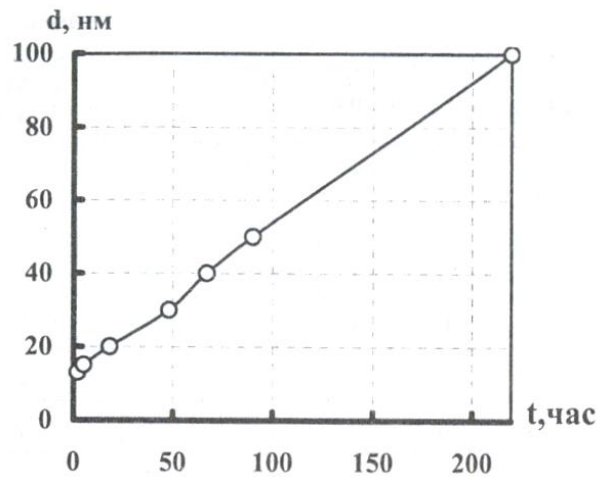


Рис. 1.3. Взаимосвязь между размером кристалла MeS и временем сорбции Ag(I) при 99% конверсии [143].

сорбента к частицам металла и последующее взаимодействие по реакции:



Вследствие появления ионов металла на поверхности возникает градиент концентрации противоионов H^+ и Me^{z+} между центральным и внешним участками зерна, что ведет к взаимодиффузии этих противоионов внутри гранулы. Наноккомпозит рассматривается как пористая среда шарообразной формы, по поровому объему которой распределены сферические частицы металла. Гранула композита окружена раствором кислорода с концентрацией C . Предполагается, что гидродинамические условия обеспечивают постоянство приповерхностной концентрации кислорода в порах зерна.

Общая система уравнений для процесса редокс-сорбции кислорода имеет вид:

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial C}{\partial t} R, t = D \nabla_R^2 C R, t + \frac{z}{4} \frac{\partial n}{\partial t} R, t, \\ \frac{\partial n}{\partial t} R, t = E \cdot \frac{f R}{V_0} \frac{\partial V}{\partial t} R, t = E \cdot f R \cdot \frac{S R, t}{V_0} \frac{\partial r}{\partial t} R, t, \\ \frac{\partial r}{\partial t} R, t = -\frac{4}{z} \cdot K \cdot V_m C_{\text{H}^+} R, t^n \cdot C R, t, \\ \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial t} = \frac{D_{\text{Me}^{z+}} D_{\text{H}^+}}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \left(\frac{E_{\text{H}^+} + c_{\text{H}^+} \frac{1}{z} - 1}{E_{\text{H}^+} D_{\text{Me}^{z+}} + c_{\text{H}^+} \left(\frac{D_{\text{H}^+}}{z} - D_{\text{Me}^{z+}} \right)} \right) \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial R} \right] + z \frac{\partial n}{\partial t} R, t, \end{cases} \quad (1.39)$$

Условия однозначности для системы (1.39) имеют вид:

$$\begin{aligned}
 t = 0: \quad C(R, 0) = 0, \quad C(R_0, 0) = C_0, \quad c_{\text{H}^+}(R, 0) = E_{\text{H}^+}, \quad n(R, 0) = E \cdot f(R), \\
 r(R, 0) = r_0, \\
 t > 0, R = R_0: \quad C(R_0, t) = C_0, \quad \left. \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0, \\
 t > 0, R = 0: \quad \left. \frac{\partial C}{\partial R} \right|_{R=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_{\text{H}^+}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0.
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

Здесь D – коэффициент диффузии молекул кислорода внутри зерна; K – константа скорости процесса (1.38); $n(R, t)$ – концентрация металла в расчете на общий объем зерна радиусом R_0 ; E – емкость нанокompозита по металлу; E_{H^+} – емкость по ионам водорода; $f(R)$ – функция распределения металла по зерну в радиальном направлении; V_0 – начальный объем частицы металла; r , S и V – текущие радиус, площадь и объем частиц металла в шаровом слое зерна, C_{H^+} – мгновенная концентрация H^+ на расстоянии R от центра гранулы в расчете на свободный объем пор; c_{H^+} , $c_{\text{Me}^{z+}}$ – концентрации ионов водорода и металла в расчете на объем зерна; D_{H^+} , $D_{\text{Me}^{z+}}$ – коэффициенты самодиффузии ионов водорода и металла.

Расчеты по модели позволяют прогнозировать, что переход от внутридиффузионного контроля к кинетической стадии для нанокompозитов определяется природой металлической частицы, а размер металлической частицы обуславливает тип контролирующей стадии [145]. Показано, что наличие распределения частиц по размерам важно учитывать для несимметричного распределения с преобладающими мелкими частицами [146]. Стадия взаимодиффузии ионов может влиять на протекание процесса, наиболее существенно для высокоемких материалов с преимущественным расположением металла на поверхности зерна [148].

1.3.3. Динамика окислительно-восстановительной сорбции кислорода нанокompозитами

На практике редокс-сорбционные процессы, в частности, восстановительную сорбцию растворенного кислорода, удобно проводить в проточных колоннах, загруженных зернистым слоем активного материала. Поэтому изучение динамики этого процесса и его модельное описание представляются важной задачей для проведения последующих инженерных расчетов.

Общее уравнение динамики восстановительной сорбции кислорода неподвижным зернистым слоем металлсодержащего композита заимствовано из теории динамики обычной ионообменной сорбции [127, 149]:

$$-u \frac{\partial c}{\partial y} = 1 - \chi \frac{\partial c}{\partial t} + \chi J_V, \quad (1.41)$$

где c – концентрация кислорода в растворе, y – продольная координата, u – линейная скорость потока раствора, χ – доля объема слоя, занятого гранулированным композитом, J_V – поток окислителя из раствора в зерно, приходящийся на единицу его объема. Формулировка уравнения для потока J_V основывается на кинетическом уравнении сорбции кислорода зерном нанокompозита.

Как видно, математическое описание динамики опирается на кинетическое рассмотрение процессов в сорбционной системе. Поэтому первые приближенные модели предполагали подход квазигомогенного рассмотрения природы сорбента без учета протекания гетерогенной реакции. Соответственно, развитие теории динамики проходило путь усовершенствования от включения уравнений, учитывающих мгновенную химическую реакцию [127, 150, 151], до рассмотрения последовательных стадийных превращений во время окисления и внешнедиффузионных ограничений [132, 152, 153].

Естественно, наиболее адекватным на сегодняшний день представляется то описание, в основу которого положен учет размера

металлических кристаллитов в матрице [154]. Модель [154] позволяет рассчитывать значения концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя при различных его высотах, скоростях пропускания раствора и заданных параметрах сорбента и металлических частиц, в частности их размера и характера распределения по объему зерна. Результаты расчета на основе столь детального подхода показывают, что увеличение поверхности металла с уменьшением размера частицы способствует более долгому сохранению нулевого значения концентрации кислорода на выходе из слоя, что повышает эффективность работы обескислороживающего реактора.

Разработанные таким образом динамические модели с движущейся реакционной границей показали удовлетворительное согласование с экспериментальными результатами применительно к нанокompозитам с высокой емкостью по металлу. А учет размерного фактора дает неплохое соответствие с реальными данными, полученными для композитов с одним циклом осаждения металла.

Что касается экспериментальной базы, накопленной о динамике восстановительной сорбции нанокompозитами, то обширно изучались факторы, влияющие на ход динамического процесса, а именно на полноту реализации восстановительной емкости. В [40] исследовалось влияние температуры, скорости потока воды, концентрации кислорода в ней и высоты загрузки зернистым слоем. По отдельным данным [10, 154–156] можно сделать общее заключение о влиянии на эффективность использования емкости количества металлического компонента. Из результатов о количестве поглощенного кислорода (табл. 1.2) промышленными марками электроноионообменников, выпускавшимися до 90-х гг. прошлого века, следует, что, скорее всего, степень использования металла не повышается с увеличением его количества в сорбенте. Например, для медьсодержащего редоксита ЭИ-21-50 она оставляет всего 66 % [155]. Тем не менее, имеющиеся отрывочные сведения из литературы не представляют целостной картины и явно недостаточны, чтобы сделать какие-либо сопоставления по

поводу количественной взаимосвязи содержания наноразмерного металла, его физико-химического состояния в носителе и механизма процессов с кинетических и динамических позиций.

Таблица 1.2.

Кислородоемкость и количество поглощенного кислорода различными марками медьсодержащих электроноинообменников из воды [10]

Сорбент	Ионообменная основа	Кислородоемкость, мг/см ³ сорбента	Количество поглощенного O ₂ , мг/см ³ сорбента
ЭИ-21-50	КУ-23	48.0	36.5
ЭИ-21-75	КУ-23	63.2	35.0
ЭИ-21-100	КУ-23	86.4	30.2

1.4. Современное состояние проблемы химического обескислороживания воды

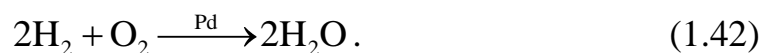
Проблема удаления растворенного кислорода из воды является крайне важной, поскольку кислород, являясь сильнейшим окислителем, вызывает коррозионные разрушения и ухудшение качества покрытий во многих технологических процессах. Поэтому современная промышленность выдвигает строгие требования к уровню его содержания в воде. Так, согласно требованиям к качеству воды тепловых сетей норма растворенного кислорода должна находиться в пределе 0 – 20 мкг/л (ppb) [157]. В таких же отраслях, как атомная энергетика и микроэлектроника, концентрация кислорода и вовсе должна быть снижена до 1 мкг/л [53].

Наибольшее распространение получили реагентные способы обработки воды ввиду простоты их использования. В качестве химических веществ используют восстановители, такие как сульфит натрия, гидразин и его органические производные, а также промышленные аналоги на их основе, так называемые «поглотители кислорода» (oxygen scavengers), например выпускаемые фирмой Wilhelmsen [158, 159]. Химические реагенты добавляются прямо в воду и восстанавливают растворенный кислород. Существенными недостатками химической обработки воды являются

изменение состава водной среды и высокая токсичность применяемых агентов.

В пищевой промышленности существует интересный и безопасный способ удаления кислорода наночастицами токоферолов. Последние при активации их светом или нагреванием способны связывать свободные радикалы кислорода, которые образуются в присутствии солей металлов [160–162].

Наиболее надежным для полного удаления кислорода оказался метод, основанный на взаимодействии водорода и кислорода в присутствии катализатора с образованием воды [53, 59, 163–171]:



В качестве катализатора выступает нанесенный на мембраны или ионообменники палладий, который адсорбирует и активирует на своей поверхности водород. Однако, недостатком данного способа является дороговизна палладия. Кроме того, в работе [165] отмечается, что с течением времени происходит потеря палладиевого катализатора, а также осаждение меди и её продуктов на нем со стенок металлических конструкций оборудования. Без применения дорогостоящего металла этот метод реализован в [172], где реакция протекает под действием ультрафиолетового излучения в пористом стеклянном реакторе.

К числу безреагентных методов относятся электрохимические способы обескислороживания воды. Под действием электрического тока проводят восстановление молекулярного кислорода на электродах, тем самым обеспечивая непрерывность процесса [173].

Использование систем на основе редокс-сорбентов и нанокomпозитов металл-ионообменник или с их дополнением показало высокую эффективность обескислороживания. Металл-ионообменники могут быть применяться в качестве электродов электрохимического удаления кислорода. Отметим метод послойной катодной поляризации в сорбционно-мембранном электролизере оригинальной конструкции [174], позволяющий в режиме

длительной поляризации получать низкий уровень обескислороживания [175]. Другой вариант действия электрического тока – регенерация окисленного редокс-компонента одновременно с обескислороживанием [176].

Среди редокс-ионообменников, способных удалять кислород, выделяются анионообменники в сульфитной форме [177]. Однако, они обладают низкой восстановительной емкостью.

Очевидно, что применение нанкомпозитов металл-ионообменник перспективно для глубокого удаления растворенного кислорода из воды [10, 40, 52, 178, 179] по ряду причин. Они обладают высокой емкостью по отношению к кислороду и фиксируют продукты окисления внутри ионообменной матрицы, не допуская попадания в воду побочных продуктов реакции. Проточные колонны с нанокompозитными фильтрами не требуют дополнительных энергозатрат и подключений источника водорода, как в каталитическом методе. Наконец, возможно проведение совместного обескислороживания и обессоливания или умягчения воды [40, 180, 181].

1.5. Заключение

Ионообменные пористые основы зарекомендовали себя в качестве удобных шаблонов и нанореакторов для синтеза нанокompозитов с заданными характеристиками. Данные литературы за последнее десятилетие говорят о достаточно большом количестве работ, посвященных преимущественно получению и изучению свойств этих объектов. Таким же важным и с фундаментальной и прикладной точек зрения вопросам, как исследование реакций, в которые они могут вступать, установление взаимосвязи их структуры и состояния с активностью и реакционным механизмом, внимание уделяется в меньшей степени. Подчас из рассмотрения исключается бифункциональная природа таких материалов: целевым компонентом считается нанодисперсный металл, в то время как ионогенные центры лишь помогают добиться получения равномерно-

распределенных и обособленных наночастиц. Хотя на этом роль ионообменной матрицы не ограничивается, одновременно она и сама может выступать в качестве активного участника химического процесса.

Ключевым фактором, определяющим максимальные выходы реакции, является не только размер металлических частиц, но и содержание металла, и плотность заполнения им объема носителя. Объединение частиц в связанные электропроводящие цепочки может как повысить химический отклик нанокompозита, так и создать транспортные ограничения для подвода реагентов.

Настоящая работа призвана в какой-то мере восполнить эти пробелы.

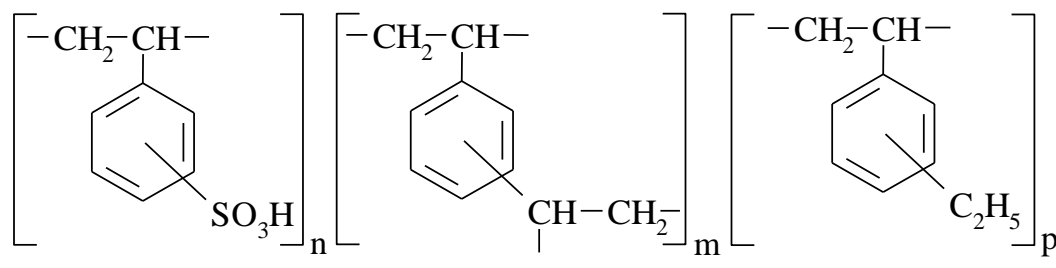
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись металлсодержащие ионообменники с регулируемыми параметрами (размер частиц, количество и природа металла, распределение металла, ионная форма), процедура получения которых детально описана в настоящей главе. Посредством современных прецизионных методов исследования (сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ и др.) дана подробная характеристика физико-химических свойств нанокompозитов. Изучение кинетических и динамических закономерностей модельной реакции восстановления кислорода отдельными зёрнами и слоем зёрен НК проводилось методами, апробированными ранее и усовершенствованными с учетом специфики исследуемых систем.

2.1. Получение нанокompозитов металл–ионообменник КУ-23

2.1.1. Характеристика используемых ионообменников и их подготовка

Ионообменной матрицей для получения металлсодержащих нанокompозитов служил макропористый сильноокислотный сульфокатионообменник КУ-23-15/100 на основе сополимера стирола и дивинилбензола в форме сферических гранул. Строение полимерной цепи имеет вид:



где числа n , m , p – число элементарных звеньев, входящих в состав полимера.

Данный ионообменный материал обладает превосходными механическими показателями, устойчив к химическим и термическим воздействиям [182]. Основные характеристики КУ-23 приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1.

Основные физико-химические характеристики КУ-23 15/100 [182].

Фиксированная группа	$R - SO_3^-$
Ионообменная емкость, мэкв/см ³ гранульного объема	1.25
Удельный объем в H ⁺ - форме, см ³ /г	3.8
Удельная поверхность, м ² /г	30-40
Характерный размер пор, нм	10 – 100
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.4-0.6
Порозность	0.3 – 0.6
Диаметр зерен, мм	0.5-1.5

Для обозначения емкости как ионообменной, так и окислительно-восстановительной использовали единицу миллиэквивалент/см³, принятую в [38, 130] и международных каталогах ионообменной продукции, например в [59].

Перед работой ионообменная смола КУ-23 подвергалась фракционированию. Рассев проводился на две фракции: для кинетических испытаний (фракция № 1) с распределением по размеру зерен от 0,6 до 1,9 мм и со средним диаметром зерен 1,27 мм и для динамических испытаний (фракция № 2) с распределением по размеру от 0,5 до 2,3 мм и со средним диаметром зерен 1,11 мм (рис. 2.1). Для динамического эксперимента лучше подходит фракция с меньшим размером гранул, поскольку это способствует большей степени заполнения колоночного фильтра зернами. Диаметр зерен измеряли микрометром Г7517 с ценой деления 0,01 мм.

Для извлечения ионов никеля, помимо КУ-23, использовали ряд макропористых и гелевых ионообменников:

- 1) низкоосновный аминоксодержащий анионообменник Purolite A109;
- 2) хелатообразующий иминодиацетатный полиамфолит Purolite D24002;
- 3) сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-23 15/100;
- 4) сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2-8.

Их основные характеристики даны в таблице 2.2.

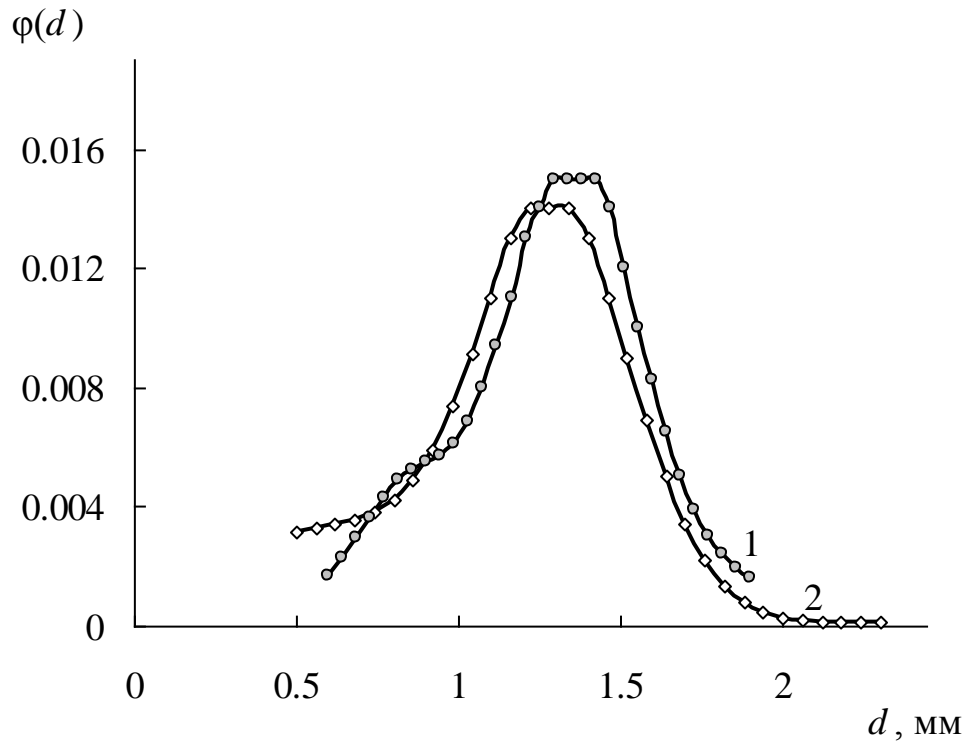


Рис. 2.1. Функция распределения $\varphi(d)$ гранул по размеру для фракции № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2). d – размер зерна НК.

Таблица 2.2.

Характеристики ионообменников [182, 183]

№ образца	Ионообменник	Состав полимерной матрицы	Функциональные группы	Пористость	Ионообменная емкость (H^+), мэкв/см ³
1	Purolite A109	стиролдивинил-бензольная	R-NH ₂	макропористый	1.41
2	Purolite D24002	акрилдивинил-бензольная	R-N(CH ₂ COOH) ₂	макропористый	1.52
3	KY-23 15/100	стиролдивинил-бензольная	R-SO ₃ H	макропористый	1.05
4	KY-2-8	стиролдивинил-бензольная	R-SO ₃ H	гелевый	1.86

R – полимерная основа

Аминосодержащие ионообменные материалы (образцы 1 и 2), находясь в солевой форме, способны к анионному обмену. В свободной же аминоформе атомы азота на одной из sp^3 -орбиталей имеют неподеленную электронную пару, склонную к образованию донорно-акцепторной связи (в частности, к протонированию), что придает этим и подобным полимерам свойства комплекситов [184]. Ионообменники, содержащие слабокислотные карбоксильные группы (образец 2), в силу электронодонорных свойств атомов O также способны к донорно-акцепторному присоединению ионов с вакантными орбиталями. У сильнокислотных сульфокатионообменников (образцов 3 и 4) эти свойства не выражены по причине высокой полярности связей S–O в ионогенных группах, поэтому противоионы в нем весьма подвижны.

Наряду с ионообменниками сорбционными, электрохимическими, ионообменными свойствами обладают и синтетические активные угли, которые также рассматриваются в данной работе. Синтетические активные угли (САУ) представляют собой пространственные полимеры, элементами структуры которых являются кристаллиты, образуемые графитоподобными слоями атомов углерода. Однако, в отличие от графита у синтетических

углей эти слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярно плоскости слоев [185, 186].

Основные характеристики исследуемых в работе активных углей представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Физико-химические характеристики сорбентов синтетического угля СКС-3 и березового активного угля БАУ (W_s – общий объем сорбционного пространства, по сорбции бензола; $V_{ми}$ – объем микропор; $V_{ме}$ – объем мезопор) [187]

Сорбент	Объем пор, см ³ /г			Радиус пор, Å	Размер зерен, мм	$S_{уд}$, м ² /г
	W_s	$V_{ми}$	$V_{ме}$			
СКС-3	0.89	0.32	0.42	720	0.5-1.0	930
БАУ	0.42	0.36	0.06	-	3.5-5.0	525

Перед синтезом металлсодержащих нанокompозитов ионообменники подвергались набуханию (выдерживание в 2 М растворе NaCl в течение суток) [188] и последовательному окислительно-восстановительному и кислотнo-основному кондиционированию [92]. Окислительно-восстановительное кондиционирование заключалось в обработке ионообменника подкисленным раствором FeCl₃, отмывке от ионов железа пропусканием 1М раствора HCl и пропускании раствора восстановителя (0,345 М Na₂S₂O₄ + 0,625 М NaOH) в динамических условиях. Кислотнo-основное кондиционирование состояло в обработке смолы растворами HCl и NaOH с последовательно снижаемой концентрацией. После каждого пропускания раствора кислоты/щелочи ионообменник промывался дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

2.1.2. Синтез нанокompозитов металл-катионообменник КУ-23

Процесс синтеза нанокompозитов, содержащих дисперсные металлы Cu, Bi, Ni, включал в себя два этапа.

1. Насыщение ионообменной смолы ионами соответствующего металла. Для этого 1–4 см³ зерен ионообменника в H⁺ - форме, образующих монослой на дне колбы, приводили в контакт с раствором насыщения (табл. 2.4) объемом 100 мл и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. На данной стадии происходит замена противоионов водорода ионогенных центров на эквивалентное количество ионов металла из внешнего раствора. Далее отмывали ионообменник в Me^{z+}-форме от необменно-поглощенного электролита дистиллированной водой.

2. Восстановление. Ионообменник, содержащий противоионы металла, восстанавливали щелочным раствором подходящего для данного металла восстановителя объемом 100 мл (табл. 2.4) в статических условиях при комнатной температуре в течение суток.

Таблица 2.4.

Составы растворов насыщения и восстановления ионов металлов в ионообменной матрице

Нанокompозит	Растворы насыщения	Раствор восстановителя
Ag ⁰ ·КУ-23*	0.05 М AgNO ₃	0.34 М N ₂ H ₄ + 0.63 М NaOH
Cu ⁰ ·КУ-23	0.3 М CuSO ₄	0.35 М Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.63 М NaOH
Bi ⁰ ·КУ-23	0.06 М Bi(NO ₃) ₃	0.52 М Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.63 М NaOH
Ni ⁰ ·КУ-23	0.05 М NiCl ₂	0.35 М Na ₂ S ₂ O ₄ + 0.63 М NaOH

Примечание: серебросодержащий образец синтезирован через промежуточную стадию образования прекурсора AgCl [189].

После осаждения частиц металла материал отмывали дистиллированной водой и переводили в необходимую ионную форму: в H⁺-форму – пропусканием 6 %-ной серной кислоты, в Na⁺-форму – пропусканием 0.5 М NaOH, 0.1 М Na₂SO₄, 1 М NaNO₃ для НК на основе меди, висмута и никеля, соответственно, после чего отмывали от необменно поглощенных растворов водой. Вода и растворы кислоты, щелочи и солей предварительно в течение часа и во время пропускания через колонку с материалом обескислороживались в токе аргона во избежание окисления НК.

Емкость нанокompозита варьировали за счет последовательного повторения циклов насыщения (осаждения) ионообменной смолы ионами металла (меди) и восстановления осажденного металла. При получении НК на основе фракции № 1 материал переводился в H^+ -форму после каждой операции осаждения меди.

2.1.3. Синтез нанокompозитов Ag^0 -КУ-23 с различным размером серебряных частиц

Синтез всех серебросодержащих нанокompозитов проводился по методике, приведенной в пункте 2.1.2, с использованием раствора насыщения 0.05 М раствора $AgNO_3$. Для получения серебросодержащих нанокompозитов с различным размером металлического компонента, во-первых, использовали разный набор восстановителей (табл.2.5), во-вторых, в случае с гидразином перед восстановлением в фазе полимерной матрицы осаждали труднорастворимое соединение серебра (прекурсор). С этой целью обрабатывали ионообменник в серебряной ионной форме солями, состоящими из ионов галогена (KCl , KBr , KI). При восстановлении ионообменника в Ag^+ -форме щелочным раствором гидразина без предварительного формирования труднорастворимого соединения происходит образование плотного серебряного слоя на поверхности зерна при отсутствии серебра в центре [189].

Таблица 2.5.

Составы растворов осадителей (и прекурсоры) и восстановителей ионов серебра в ионообменной матрице

№ образца	Осадитель	Прекурсор	Восстановитель
1	1.6 М KCl	$AgCl$	0.34 М N_2H_4 + 0.63 М $NaOH$
2	1.6 М KBr	$AgBr$	0.34 М N_2H_4 + 0.63 М $NaOH$
3	1.6 М KI	AgI	0.34 М N_2H_4 + 0.63 М $NaOH$
4	–	$AgOH$	0.08 М $NaBH_4$ + 0.63 М $NaOH$
5	–	$AgOH$	0.1 М $(NH_2)_2CSO_2$ + 0.68 М $NaOH$
6	–	Ag^+	H_2

Перед восстановлением водородом образец, содержащий ионы водорода, высушивали в течение суток на воздухе. Восстановление проводили в течение 8 ч при температуре 65°C свежесформованным газообразным водородом, получаемым электролизом раствора серной кислоты. После восстановления все серебросодержащие образцы переводились в H^+ -форму.

2.1.4. Накопление осадков никеля в ионообменниках и углях

Для извлечения ионов никеля исследуемыми растворами служили 0.125 М раствор хлорида никеля и электролит ванны химического никелирования (рН 6) следующего состава: 0.125 М хлорид никеля, 0.2 М аминоксусная кислота NH_2CH_2COOH (HGly) и 0.12 М ацетат натрия CH_3COONa .

С целью осаждения ионов никеля проводили предварительное насыщение ионообменников (КУ-23, КУ-2-8, Purolite A109, Purolite D24002) и углей (СКС-3, БАУ) насыпным объемом 3 см³ в статических условиях раствором, содержащим ионы Ni^{2+} (объемом 50 см³), в течение 3 суток для установления ионообменного равновесия. Накопление ионов никеля в матрице из раствора хлорида никеля осуществляли в виде труднорастворимого гидроксида $Ni(OH)_2$. С этой целью отмытые дистиллированной водой ионообменники в Ni^{2+} -форме обрабатывали 2.5% раствором гидроксида натрия объемом 30 см³. Цикл ионообменного насыщения – химического осаждения проводился троекратно. Для уменьшения концентрации ионов никеля, перешедших вследствие частичного растворения гидроксида никеля в раствор, противоионы Ni^{2+} осаждали также в виде карбоната или проводили восстановление до металлического состояния щелочным раствором дитионита натрия (6% $Na_2S_2O_4$ в 2.5% NaOH) объемом 50 см³. Таким способом противоионы Ni^{2+} переводили в координационно-неактивную форму.

Из разности начальной концентрации раствора и концентрации раствора после контакта с сорбентами находили равновесные степени сорбции ионов никеля различными ионообменниками

$$\alpha = \frac{c_0 - c \cdot V}{\varepsilon_{\text{H}^+} \cdot \bar{V}}, \quad (2.1)$$

где c_0 – исходная концентрация ионов никеля в растворе, моль/л; c – концентрация ионов никеля в растворе после контакта с сорбентом, моль/л; ε_{H^+} – ионообменная емкость ионообменника по H^+ , ммоль/см³; V – объем раствора насыщения, см³; \bar{V} – объем набухшего ионообменника, см³.

2.2. Методы физико-химической характеристики нанокompозитов

2.2.1. Определение содержания металлов в ионообменнике химическим анализом

Металлсодержащий материал объемом 1 см³ помещали в термостойкую стеклянную посуду вместе с порцией 10 %-ной горячей азотной кислоты объемом 10 мл на водяную баню [10]. Под действием кислоты металл растворяется, а его ионы поступают во внешний раствор. Полученный раствор ионов металла собирали в мерную колбу спустя 10 минут, а к образцу НК добавляли очередную порцию HNO_3 до тех пор, пока весь металл, не переходил в раствор. После раствор в мерной колбе точно известного объема доводился до метки водой, и определялось содержание ионов металла титриметрическими методами.

Определение количественного содержания серебра. Концентрацию ионов серебра в аликвоте объемом 10 мл определяли титрованием 0.02 М раствором NH_4CNS в присутствии ионов железа (III) (железоаммонийных квасцов) [190]. Титрование прекращали после изменения бесцветного окрашивания на исчезающее при энергичном перемешивании красное, соответствующее образованию тиоционата железа.

Окислительно-восстановительная емкость серебра ε , мэкв/см³ (ммоль/см³) в образце выражается формулой:

$$\varepsilon_{\text{Me}^0} = \frac{C_T V_T V_{\text{p-ра}}}{V_{\text{обр}} V_{\text{ал}}}, \quad (2.2)$$

где C_T – концентрация титранта, н (моль/л), V_T – объем титранта, мл, $V_{\text{p-ра}}$ – общий объем раствора, мл, $V_{\text{обр}}$ – объем образца гранул нанокompозита на анализ, см³, $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, взятой для титрования, мл.

Определение количественного содержания меди. Аликвота раствора меди в азотной кислоте объемом 10 мл нейтрализовалась раствором аммиачного буфера (20г NH₄Cl, 100 мл NH₄OH в 1 л раствора) до появления характерной синей окраски аммиачных комплексов меди [191]. Количественное содержание меди в аликвоте определяли комплексометрическим анализом с 0.05 М раствором трилона Б и мурексидом в качестве индикатора. В точке эквивалентности раствор окрашивается в ярко-фиолетовый цвет. Емкость по меди рассчитывалась по формуле (2.2).

Определение количественного содержания висмута. Определение основано на титровании висмута в кислой среде стандартным раствором ЭДТА в присутствии пирокатехинового фиолетового [192]. К анализируемому раствору, находящемуся в колбе вместимостью 100 мл, добавляли 2 мл 3 М HNO₃ и доводили раствор до метки. Анализируемую аликвоту объемом 20 мл разбавляли 50 мл дистиллированной воды и добавляли 3-4 капли 0,1%-го раствора индикатора пирокатехинового фиолетового. Анализируемые пробы титровали раствором ЭДТА до перехода синей окраски в лимонно-желтую.

Рассчитывали окислительно-восстановительную емкость по висмуту по формуле (2.2).

Определение количественного содержания никеля. Количественное содержание ионов Ni²⁺ определяли комплексометрическим титрованием [193]. Для анализа 2 мл раствора никеля помещали в колбу на 250 мл,

прибавляли 50 мл дистиллированной воды, 12 мл аммиачного буфера, 0,3 г мурексида и титровали раствором трилона Б до ярко-фиолетовой окраски раствора.

Окислительно-восстановительную емкость по никелю вычисляли по формуле (2.2).

2.2.2. Определение размера частиц металла с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия. Микроскопические исследования проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6380 с ускоряющим напряжением 20 кВ. Перед исследованием гранулы образцов закреплялись в специальных углублениях свинцовой подложки графитсодержащим электропроводящим клеем. После высыхания клея выступающая часть зерен срезалась вдоль их оси. Съемка микрофотографий производилась по всей поверхности среза гранулы.

Полученные микрофотографии анализировали с целью определения среднего размера и распределения частиц металла по размерам. Средний размер находили путем арифметического усреднения размеров всех наблюдаемых частиц. Функции распределения по размерам строили в среде Mathcad 14, нормируя гистограммы распределения и сглаживая конечную кривую.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические методы определения дисперсности (размеров области когерентного рассеяния (ОКР) основаны на анализе ширины дифракционных линий [194]. Расчет размеров металлических частиц проводился по формуле Селякова- Шеррера:

$$d = \frac{n\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (2.3)$$

где Θ – угол рассеяния (величина угла в максимуме пика); $\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$ – физическое уширение дифракционного максимума; B – полуширина максимума образца; b – полуширина максимума эталона; n – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1.

Съемка рентгенограмм производилась на дифрактометре Thermo ARL X'TRA с использованием $K\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154$ нм) Cu-анода. Для рентгенографического анализа гранулы металлосодержащего нанокompозита (1 см^3) помещали в металлическую кювету. Благодаря тому, что материал не переводился в измельченное состояние в смеси с вазелином, как это делалось ранее [10], предотвращалось возникновение повышенного фона на рентгенограммах и агрегация металлических кристаллов вследствие разрушения подложки. Полимерная матрица не дает собственных пиков на рентгенограммах.

Получали рентгенограмму в диапазоне углов 2Θ от 30° до 60° со скоростью развертки 1.2° в минуту, с шагом 0.02° и временем накопления 1 секунда. Индексы Миллера $[hkl]$ вероятных кристаллографических плоскостей для кубической решетки находили из соотношения [195]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2.4)$$

где d – межплоскостное расстояние, a – период решетки. Межплоскостное расстояние находили из справочных данных [195] по относительной интенсивности I_{hkl} пика известного вещества. Периоды решеток серебра и меди считали равными $4,09$ [196] и $3,62$ [197] Å, соответственно. Из значения $(h^2 + k^2 + l^2)$ индцировали $[hkl]$, используя табличные данные [195].

Обработка полученных рентгенограмм с целью сглаживания дифракционной линии, вычитания фона и вычисления полуширины максимума проводилась с помощью программы New Profile 3.3 (332).

Просвечивающая электронная микроскопия. Получение микрофотографий частиц меди проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra-120. Подготовка образцов проходила

следующим образом. Одну гранулу НК заливали эпоксидной смолой в смеси с 1-3 каплями отвердителя в шаблоне цилиндрической формы диаметром около 5 мм. Застывший через сутки стержень помещали в держатель ультрамикротомы Tesla BS-490A и нарезали тонкие слои до достижения центра зерна. Подготовленный срез образца в эпоксидной смоле толщиной не более 100 нм отправляли в специальную кювету просвечивающего микроскопа.

Изображение получали в двух режимах методом светлого поля (темного пятна) и методом темного поля. В первом случае изображение формируется с помощью прохождения только пучка электронов, во втором – лишь одним сильным дифрагированным пучком [198]. Метод ПЭМ также даёт информацию о кристаллографической структуре металла путем наблюдения и анализа картин электронной дифракции [199].

2.2.3. Исследование распределения металла в зерне нанокompозита

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), или энергодисперсионный анализ, позволяет качественно обнаруживать элементный состав вещества. На основании качественного элементного анализа возможно вычислить относительное содержание данного элемента в образце. Метод основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбужденного пучком электронов [200]. Интенсивность пика спектральной линии пропорциональна концентрации соответствующего элемента.

Образцами для проведения энергодисперсионного анализа служили срезы зерен, подготовленные для СЭМ. Регистрацию спектров осуществляли с помощью приставки сканирующего электронного микроскопа INCA Energy – 250. Для анализа распределения металла в зерне НК в радиальном направлении выделялись 5-6 точек, переходя от центра к периферии. Площадь анализируемого участка составляла 3.4 мкм^2 , время накопления – 50 секунд.

Функцию относительного содержания $f(R)$ металла от приведённой

радиальной координаты R/R_0 зерна нанокompозита радиусом R_0 рассчитывали как отношение концентрации металла в шаровом слое $[R, R + dR]$ к средней концентрации металла в расчете на объем зерна.

2.3. Исследование кинетики и динамики восстановления кислорода нанокompозитами

2.3.1. Исследование кинетики поглощения кислорода газометрическим методом

Степень процесса сорбции растворенного в воде кислорода нанокompозитами $Me^0 \cdot KY-23$ во времени определялась газометрическим методом [201], сущность которого сводится к тому, что о степени окисления металла в ионообменнике судили по изменению объема кислорода газовой фазы, находящегося в равновесии с перемешиваемым объемом воды при постоянных температуре и давлении.

Схема газометрической установки приведена на рис. 2.2 [10]. Перед испытаниями в реакционную ячейку с дистиллированной водой вводили 120 мл газообразного кислорода из баллона, содержащего не менее 99,7 % кислорода, и термостатировали при помощи циркуляционного термостата ВТ10-1 (TERMEX) до достижения теплового равновесия между газовой и жидкой фазами и равновесного содержания кислорода. Дистиллированная вода (объемом 330 мл) с гранулами НК (в количестве 1 см^3) в реакционной ячейке 1 перемешивалась магнитной мешалкой 2, приводимой в действие электродвигателем, работающим от источника питания постоянного тока. Специальная конструкция мешалки позволяет избежать разрушения зерен НК во время перемешивания. Реакционная часть и измерительная градуированная бюретка 4 соединяются между собой с помощью трехходового крана 3. Уменьшение давления, обусловленное поглощением кислорода нанокompозитом, сопровождается постепенным заполнением бюретки жидкостью из сифона 6, сообщающегося с емкостью, наполненной водой. По увеличению уровня воды в бюретке судят о количестве

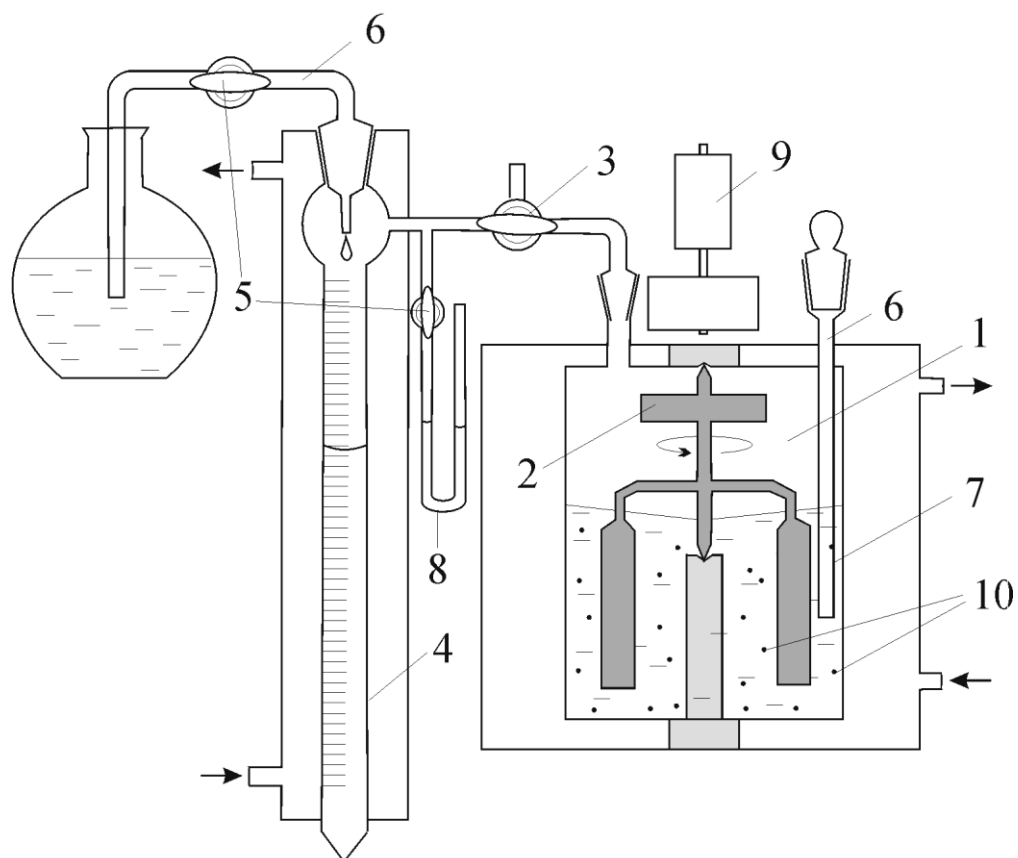


Рис. 2.2. Схема установки для газометрического определения степени полноты поглощения молекулярного кислорода из воды нанокompозитами: 1 – термостатируемая ячейка, 2 – магнитная мешалка, 3 – трехходовой кран, 4 – бюретка, 5 – двухходовые краны, 6 – сифон, 7 – трубка для внесения НК, 8 – манометр, 9 – электродвигатель, 10 – гранулы НК.

прореагировавшего кислорода. Все опыты проводились при $T = 295 \text{ K}$ и давлении, равном атмосферному.

По экспериментальным данным рассчитывалась степень полноты редокс-сорбции кислорода в каждый момент времени

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_{\max}}, \quad (2.5)$$

где $V(t)$ – количество поглощенного кислорода к моменту времени t ; V_{\max} – максимальное количество кислорода, которое может быть поглощено наноккомпозитом с известным количеством металла в данных условиях.

За меру скорости протекания процесса принимали дифференциальную функцию – скорость изменения степени полноты окисления da/dt во времени t .

2.3.2. Нахождение пространственных координат реакций микроскопическим методом

За движением фронтов окисления меди следили, наблюдая срезы зерен при помощи цифрового микроскопа DigiMicro 2.0, подключаемого к компьютеру, с 200-кратным увеличением. Неокисленная медь и её оксиды имеют различную окраску: Cu – темно-коричневую, Cu_2O – оранжевую, CuO – черную. Координаты подвижных границ реакций, приведенные к радиусу зерна R_0 , отсчитывали от центра гранулы (рис. 2.3). Пробы медьсодержащих наноккомпозитов с различной емкостью по металлу отбирали по истечении 250 мин окисления в газометрической камере, с фиксированной емкостью (2 посадки металла) – через каждые 60 мин.

2.3.3. Исследование динамики поглощения кислорода наноккомпозитами

Для исследования динамики поглощения кислорода была сконструирована установка (рис. 2.4), состоящая из прямоточной колонки 1,

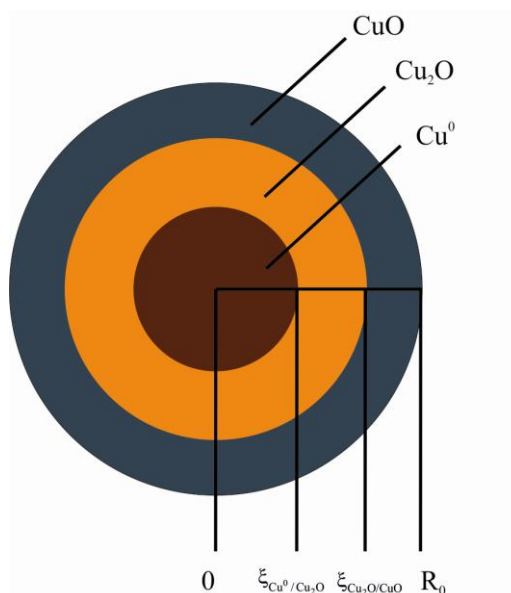


Рис. 2.3. Схема продуктов реакции в грануле медьсодержащего НК в процессе восстановления кислородом.

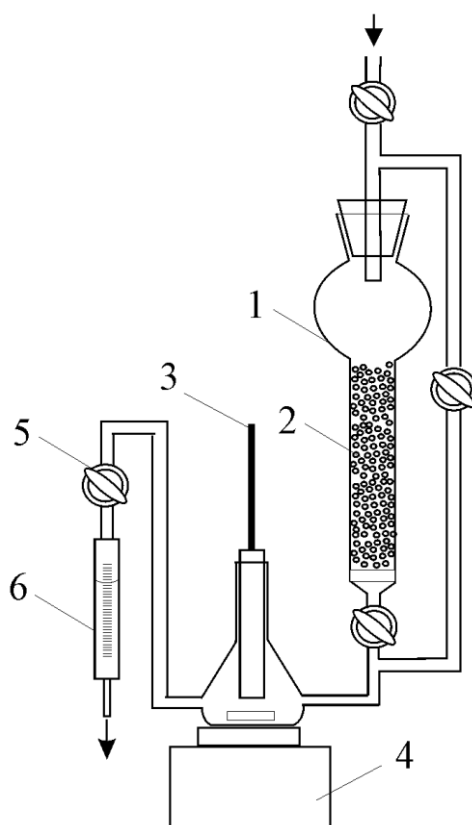


Рис. 2.4. Схема установки для исследования динамики поглощения кислорода слоём НК: 1 – колонка, 2 – зернистый слой, 3 – сенсор кислородомера, 4 – магнитная мешалка, 5 – регулируемый кран, 6 – расходомер.

заполненной слоем гранулированного нанокompозита 2, через которую пропускали воду с концентрацией кислорода, равновесной атмосферной [154]. Это достигалось путем длительного предварительного и одновременного (во время опыта) аэрирования воздухом слоя воды на входе. При стандартных условиях равновесная концентрация кислорода в воде составляет 8,26 мг/л. Скорость потока раствора молекулярного кислорода в дистиллированной воде регулировали расходомером 6.

Концентрацию растворенного в воде кислорода на выходе из колонки определяли кислородомером АКПМ-01. Предел допускаемой погрешности анализатора в диапазоне концентраций 0 – 2000 мкг/л и 2 – 20 мг/л составляет $\pm (2,5+0,025*A)$ и $\pm 0,025*A$ соответственно, где А – показания кислородомера в выбранной единице измерения [202]. Датчик кислородомера 3 герметично крепился к сосуду, вода в котором перемешивалась магнитной мешалкой 4, что позволяло рассматривать его как реактор идеального смешения. Отдельные элементы установки соединяли между собой резиновыми шлангами, которые минимизировали пропускание кислорода внутрь системы. После обескислороживающей колонки был установлен фильтр смешанного действия (ФСД), улавливающий ионы растворившегося металла и частицы шлама, вымываемые при пропускании воды. Все опыты проводились при комнатной температуре и давлении, равном атмосферному.

Одновременно с регистрацией динамических выходных кривых поглощения кислорода проводился контроль рН и ионов меди (II) отфильтрованной воды. Пробу отбирали на выходе из обескислороживающего фильтра до поступления воды в колонку с ФСД. Измерения рН производили на иономере И-500. Количественное содержание ионов Cu^{2+} определяли фотокалориметрически на фотометре КФК-3-«ЗОМЗ» и с помощью атомно-абсорбционного спектрометра КВАНТ-Z.ЭТА-1. Водную пробу объёмом 5 мкл для спектрального анализа отбирали микропипеткой.

Все растворы в работе приготовлены на дистиллированной воде, имеющей удельную электронную проводимость $5 \cdot 10^{-4}$ См/м при 20°C.

2.4. Математическая обработка результатов эксперимента

Статистическую обработку экспериментальных результатов проводили с помощью надстроек программы Microsoft Excel 2003. Первоначально вычислялось среднее арифметическое значение величины x_{cp} из n измерений по формуле:

$$x_{cp} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}. \quad (2.6)$$

Для построения доверительных интервалов рассчитывалось среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - x_{cp}^2}. \quad (2.7)$$

Над некоторыми функциями совершались операции дифференцирования, аппроксимации, сглаживания, выполненные программными средствами пакета MathCad 14.

2.5. Выводы

1. В настоящем разделе описываются традиционные методики синтеза нанокompозитов $Ag^0 \cdot KY-23$ и $Cu^0 \cdot KY-23$, полученных ранее, а также разработаны методики получения новых нанокompозитов $Ni^0 \cdot KY-23$ и $Vi^0 \cdot KY-23$. Предложен и успешно реализован метод накопления малорастворимых соединений никеля в виде его гидроксидов и карбонатов.

2. Использование физических методов и современного оборудования наблюдения и исследования микро- и нанообъектов (сканирующая, просвечивающая электронная, цифровая микроскопия, рентгенофазовый и рентгенографический анализ, энергодисперсионный анализ) позволило получить исчерпывающую характеристику состояния наночастиц металлов в составе ионообменной матрицы.

3. Для изучения химических свойств НК, кинетики и динамики процессов на них применялись методы, апробированные ранее. Кроме того, количественное содержание ионных продуктов на выходе из фильтра определялось атомно-абсорбционным спектральным анализом, чувствительным к микрограммовому диапазону концентраций.

Глава 3. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ–ИОНООБМЕННИК С КОНТРОЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ И СОДЕРЖАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ

В настоящей главе описываются особенности получения НК металл (Cu, Ag, Bi, Ni)-ионообменник с контролируемым размером и различным содержанием металла. Изучены причины влияния состава прекурсора на размер, реакционную способность частиц металла и ингибирование их поверхности. Комплексом независимых методов (рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ) определены размеры наночастиц и характер их распределения в матрице и относительно друг друга в зависимости от количества допированного металла. На этой основе сделаны рекомендации о наиболее эффективных материалах для редокс-процессов.

3.1. Получение нанокompозитов металл (Cu, Ag, Bi, Ni)– ионообменник КУ-23 с заданными параметрами

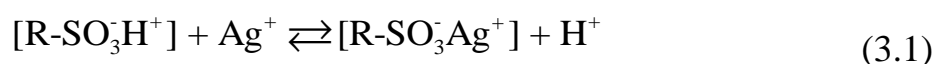
Посредством химического осаждения металлов в ионообменник КУ-23 получен набор нанокompозитов с контролируемым содержанием наночастиц металла различной природы (Cu, Ag, Bi, Ni) (табл. 3.1). Выбор данных металлов представляет интерес с той точки зрения, что они имеют различный электродный потенциал, и следовательно, могут проявлять различную активность в химических реакциях. Систематических исследований широкого ряда металлов в ионообменной матрице одной природы не проводилось ранее. Из таблицы видно, что посредством ионообменного насыщения и химического восстановления получают НК, емкость по металлу которых эквивалентна емкости по противоионам водорода, иными словами практически все ионы металла восстанавливаются до нульвалентного состояния.

Таблица 3.1.

Содержание $\varepsilon_{\text{Me}^0}$ металла в нанокompозитах $\text{Me}^0 \cdot \text{КУ-23}$. Емкость по противоионам H^+ для всех образцов $\varepsilon_{\text{H}^+} = 1.05 \text{ мэкв/см}^3$.

Нано-композит $\text{Me}^0 \cdot \text{КУ-23} (\text{H}^+)$	Редокс-пара	Стандартный потенциал $E_{\text{Me}^{z^+}/\text{Me}^0}^0, \text{ В}$ [203]	Восстановитель/прекурсор	Емкость $\varepsilon_{\text{Me}^0}$, мэкв/см ³	
				H^+ -форма	Na^+ -форма
$\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$	Ag^+/Ag^0	0.799	$\text{N}_2\text{H}_4/\text{AgCl}$	0.80 ± 0.03	0.99 ± 0.04
			$(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$	0.84 ± 0.04	–
$\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	0.337	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1.02 ± 0.06	1.02 ± 0.06
$\text{Bi}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$	0.215	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0.93 ± 0.09	0.90 ± 0.09
$\text{Ni}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$	– 0.250	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	–	1.12 ± 0.03

Размер частиц регулировали на стадии формирования прекурсора. Как было показано в [189, 204-206], наиболее важную роль в процессе получения нанокompозита играет стадия образования первого твердофазного продукта в ионообменнике, так называемого прекурсора, определяющая структуру частиц осажденного металла. В случае осаждения серебра в ионообменник с промежуточной стадией образования труднорастворимого продукта серебра происходит взаимодействие противоионов серебра ионообменника с раствором, содержащим ион галогена X^- , с последующим восстановлением этого соединения (галогенида серебра), приводящим к образованию нанокompозита $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$



где R – полимерная часть ионообменника, Red – восстановитель.

В последовательности соединений прекурсоров $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ уменьшается не только средний размер, но и сужается распределение частиц серебра по размерам [189]. В данном ряду происходит уменьшение произведения растворимости соединений прекурсоров, увеличение их

агрегативной устойчивости и, следовательно, снижение величины пересыщения порового раствора ионами серебра, участвующими в дальнейшем в образовании зародыша [124, 207].

Однако следует отметить, что размер образующихся частиц металла определяется не только произведением растворимости первого твердофазного продукта, но и значением мольного объема прекурсора, возрастающим в вышеперечисленном ряду. Большее значение мольного объема (табл. 3.2) частиц йодида серебра по сравнению с хлоридом серебра при их равных размерах соответствует восстановлению из нее более мелкой частицы металла в поре равного размера (рис. 3.1). В пользу данного утверждения свидетельствует тот факт, что размер собственно самих прекурсоров примерно одинаков (рис. 3.2). После их восстановления при условии, что количество серебра (число атомов) в них не изменяется, образуются частицы серебра в несколько раз меньшего размера, т.к. мольный объем веществ уменьшается в ряду $\text{AgI} > \text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{Ag}$.

Таблица 3.2.

Размеры частиц прекурсоров d_{AgX} и серебра d_{Ag} в нанокompозите $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ (восстановитель N_2H_4), найденные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенографии (РФА)

Прекурсор	ПР при 25°C [203]	Мольный объем прекурсора V_m , см ³ /моль [208]	Размер частиц $\text{AgX } d$ (СЭМ), нм	Размер частиц $\text{Ag } d$, нм [189]	
				СЭМ	РФА
AgCl	$1.6 \cdot 10^{-10}$	25.8	325 ± 49	250–270	97 ± 5
AgBr	$7.7 \cdot 10^{-13}$	29.0	325 ± 59	120–140	72 ± 3
AgI	$1.5 \cdot 10^{-16}$	41.4	306 ± 48	90–100	37 ± 1
Ag	–	10.3	–	–	–

Вторым фактором, управляющим размером металлических частиц в НК, является природа восстановителя. С термодинамической точки зрения определяющая роль принадлежит окислительно-восстановительному потенциалу раствора восстановителя и pH в процессе осаждения [10]. По мере сдвига окислительно-восстановительного потенциала восстановителя в

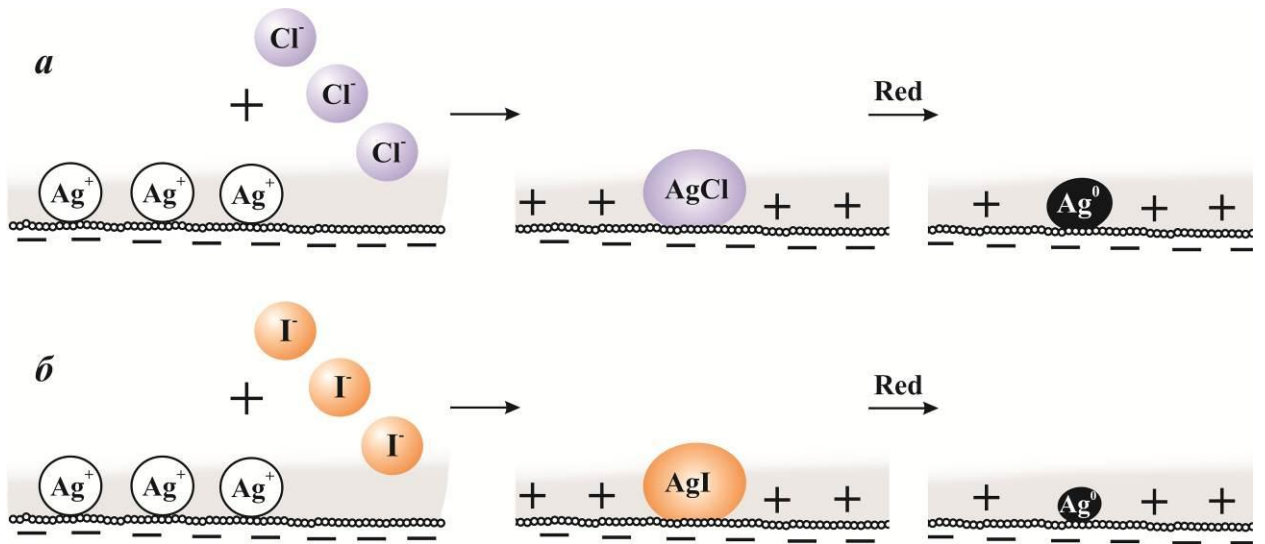


Рис. 3.1. Схема, поясняющая влияние мольных объемов прекурсоров хлорида (а) и йодида серебра (б) на размер образующейся впоследствии частицы металла в порах катионообменника. Осаждённые частицы галогенида серебра имеют практически одинаковый размер. Обозначения: — — фиксированные группы, + — противоионы, Red — восстановитель.

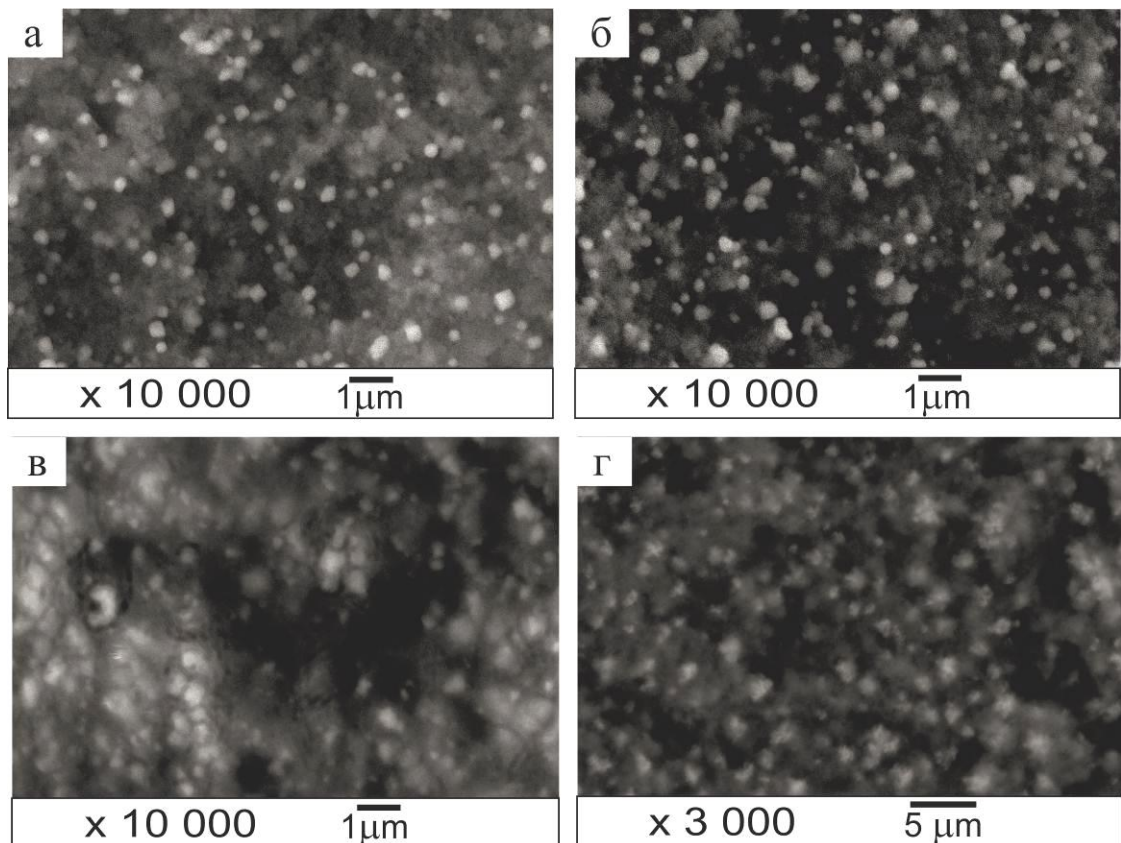


Рис. 3.2. Микрофотографии срезов гранул НК, содержащих прекурсоры: а — AgCl , б — AgBr , в — AgI , г — AgOH .

более отрицательную сторону и, следовательно, увеличения разности потенциалов двух парциальных реакций окисления восстановителя и восстановления иона металла наблюдается повышение степени дисперсности образующихся частиц. В табл. 3.3 приведены новые данные, относящиеся к боргидриду натрия как восстановителю. При значительном различии потенциалов двух реакций повышается термодинамическая вероятность одновременного образования новых зародышей, а не их объемного роста [209]. Превалирование первого процесса приводит к формированию дисперсной фазы с развитой поверхностью.

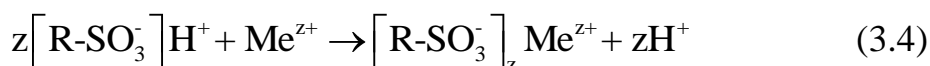
Таблица 3.3.

Средний размер d частиц серебра (по данным сканирующей электронной микроскопии), осажденных различными восстановителями

Восстано- витель	Полуреакция	Стандартный потенциал E^0 , В [209]	Емкость по серебру ϵ_{Ag^0} , мЭКВ/см ³	Размер частиц серебра d , нм (СЭМ)
Гидразин	$N_2H_4 + 4OH^- = N_2 + 4H_2O + 4e^-$	-0.31 - 0.06pH	0.76 - 0.81	90 - 270 [189]
Борогидрид натрия	$BH_4^- + 8OH^- = BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$	-0.45 - 0.06pH	0.82 ± 0.05	80 - 100
	$BH_4^- + 8OH^- = H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^-$	-0.40 - 0.06pH		

Роль pH заключается в том, что по мере увеличения его значения потенциал рассматриваемой полуреакции окисления восстановителя смещается в область более отрицательных значений. В связи с этим для синтеза подбирали сильнощелочные растворы восстановителей с высокими значениями pH.

Для получения НК с различной окислительно-восстановительной емкостью по металлу осуществляли чередование ионообменного насыщения (3.4) и последующего восстановления противоионов металла (3.5) от 1 до 10 циклов:





Ввиду избыточного содержания анионов восстановителя, они способны сильно удерживаются поверхностью металлических частиц, поэтому в заключение на каждом этапе материал переводился в водородную ионную форму (3.6). Это делалось также и для того, чтобы нейтрализовать влияние щелочной среды, способствующей образованию оксидов металла.

Многочисленное осаждение металла проводили для создания медьсодержащих НК, так как по сведениям в [108] взаимодействие кислорода с серебром не происходит после истощения противоионов водорода и перевода нанокompозита в серебряную ионную форму, вследствие высокого перенапряжения оксидообразования, по-видимому, имеющего место в данной среде. В результате химического осаждения меди в полимерную матрицу получена серия нанокompозитов с содержанием ϵ меди в пределах 1 – 10 мэкв/см³ на насыпную массу материала (табл. 3.4). Для синтеза использовались два типа фракций ионообменника, отличающихся размером гранул. Более узкое распределение зерен от 0,6 до 1,9 мм необходимо для кинетических экспериментов, а широкое (от 0,5 до 2,3 мм) – для динамических.

Таблица 3.4.

Емкость нанокompозитов по меди
 ϵ_{Me^0} в зависимости от числа циклов осаждения

№ цикла осаждения	Емкость по металлу ϵ_{Cu^0} , мэкв/см ³		Доля порового объема, занятая медью, %
	Фракция № 1	Фракция № 2	
1	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.2
2	2.0 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.4
3	3.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.2 ± 0.7
5	5.4 ± 0.1	4.0 ± 0.1	3.9 ± 1.2
7	7.1 ± 0.1	6.6 ± 0.5	5.2 ± 1.6
8	8.4 ± 0.1	–	6.1 ± 1.8
10	9.9 ± 0.2	9.4 ± 0.5	7.2 ± 2.6

Максимальное количество введенного металла в восемь раз превышает ионообменную емкость, что возможно благодаря проведению повторных циклов осаждения в матрице со вновь освобождающимися после восстановления металла ионогенными центрами. При этом осажденная медь не занимает более 10 % порового объема НК, что благоприятствует свободной диффузии окислителя в порах.

Для полной картины была изучена зависимость емкости медьсодержащего нанокompозита от числа проведенных циклов осаждения металла. Полученные результаты представлены на рис. 3.3. Видно, что зависимость является линейной, и емкость нанокompозита по меди прямо пропорциональна числу циклов осаждения. Макропористая структура ионообменника не является препятствием для осаждения заданных количеств металла.

3.2. Физико-химическая характеристика полученных нанокompозитов

Первоначальной задачей было выяснение взаимосвязи состояния прекурсора металла в ионообменной матрице с последующей реакционной способностью металлических частиц (из данных литературы) на примере серебра и его прекурсора йодида серебра. Материал с данным типом прекурсора был выбран вследствие обнаруженной ранее [189] его сравнительно низкой химической активности по отношению к растворенному кислороду.

Согласно локальному рентгеноспектральному (энергодисперсионному) анализу всей поверхности среза гранулы образца, полученного через прекурсор AgI, обнаружено практически полное отсутствие серебра в поверхностном шаровом слое (рис. 3.4а), что не является типичным для серебросодержащих НК, исследованных ранее [189] и в настоящей работе (рис. 3.4б). Чаще всего в макропористом сульфокатионообменнике всё же наблюдается повышение содержания металла в приповерхностной области зерна. С применением того же

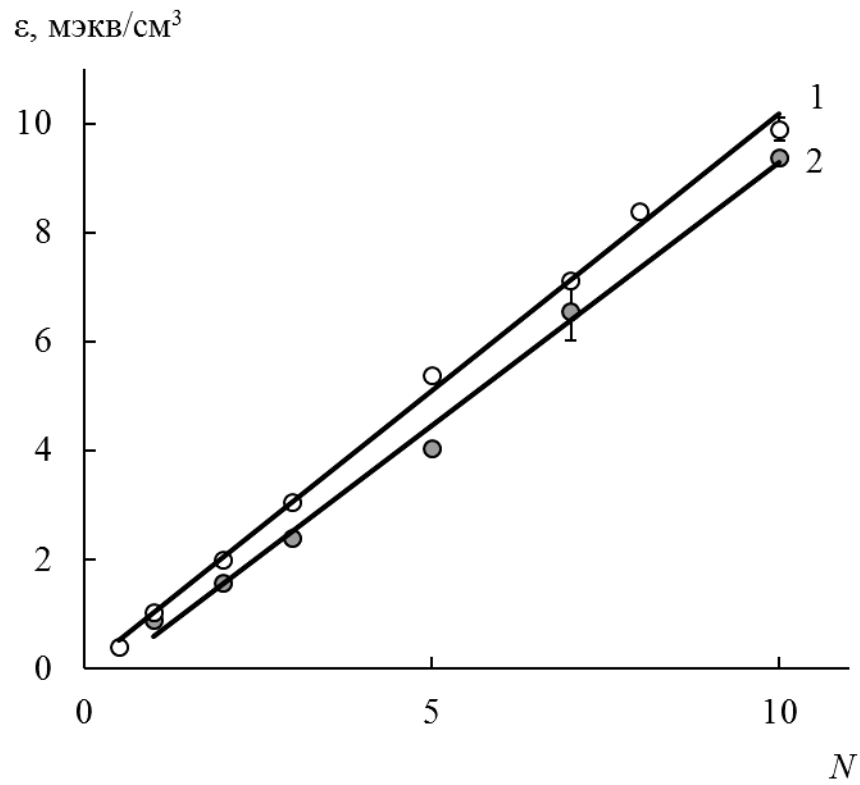


Рис. 3.3. Зависимость емкости ϵ нанокompозита по меди от количества N циклов осаждения: 1 – фракция № 1, 2 – фракция № 2.

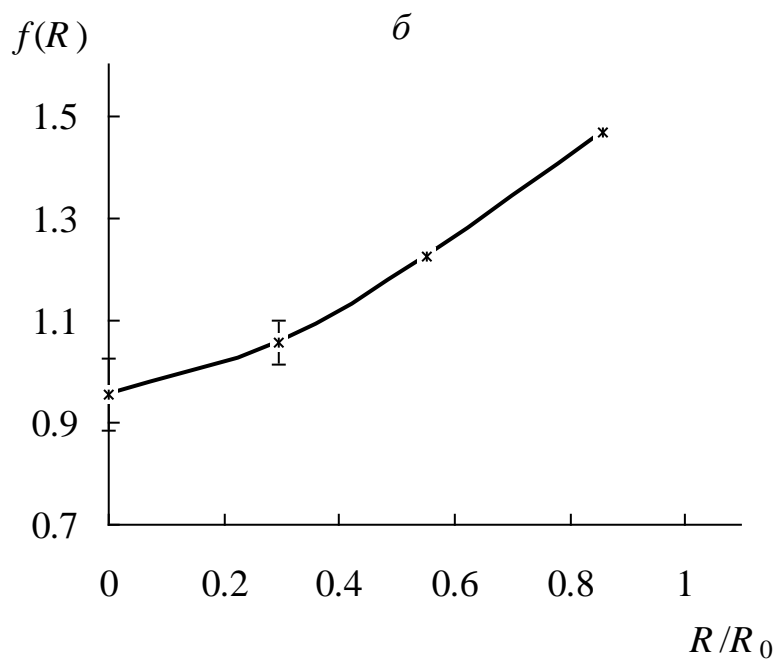
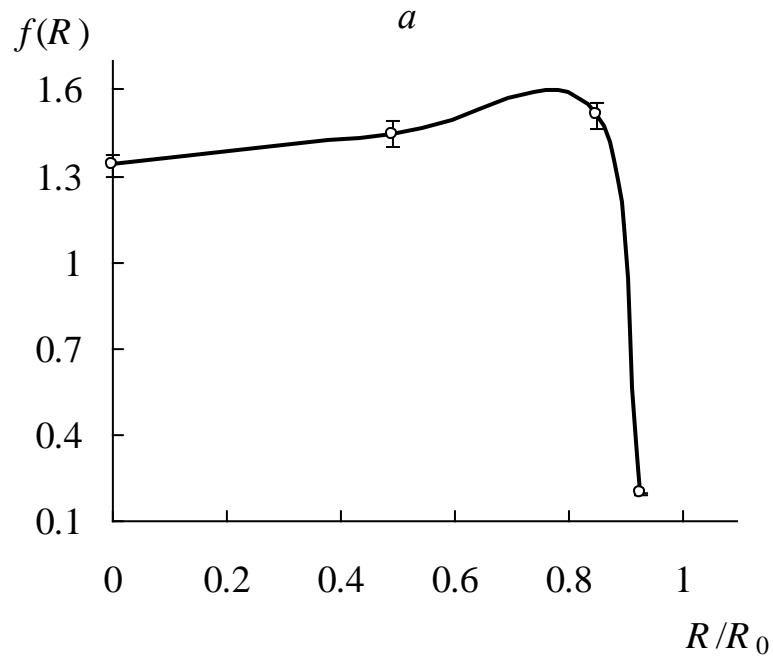


Рис. 3.4. Зависимость относительного содержания $f(R)$ серебра от радиальной координаты R зерна нанокompозита радиусом R_0 по данным локального элементного микроанализа для образцов $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ в H^+ -ионной форме, полученных различными прекурсорами и восстановителями:

a – прекурсор AgI , восстановитель N_2H_4 ($\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 0.81$ мэкв/см³);

б – прекурсор AgOH , восстановитель NaBH_4 ($\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 0.82$ мэкв/см³).

метода замечено, что соединения серебра присутствуют только в центре гранулы уже после образования йодида серебра до его восстановления (рис. 3.5).

На основании анализа экспериментальных данных предложено следующее объяснение этому явлению. На стадии формирования прекурсора в условиях избытка ионов осадителя в соответствии с методикой настоящей работы за счет их адсорбции поверхности частиц гидрофобного галогенида серебра внутри матрицы сообщается отрицательный заряд. Йодид-анионы, как известно [210], обладают высокой проникающей и адсорбционной способностью, в результате частицы становятся подобны коллоидной системе. Коллоидные частицы, несущие одноимённые электрические заряды, отталкиваются друг от друга и от отрицательно заряженной матрицы (рис. 3.6). В такой системе частицы слабо коагулируют между собой и удерживаются матрицей, и следовательно, довольно легко выталкиваются с приповерхностного слоя зерна во внешний раствор, а оставшиеся частицы благодаря зарядовой стабилизации имеют очень маленький размер.

Размер базовых элементов (наночастиц) и их кооперация в агломераты зависит от предыстории зарождения – образования прекурсора и адсорбции компонентов среды на нем. Однако, повышенная адсорбция может нивелировать проявление размерного эффекта. В ряду анионов $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ наблюдается уменьшение радиуса гидратированных ионов (из-за уменьшения гидратации) и увеличение их проникающей и адсорбционной способности, что приводит к увеличению в указанном ряду не только адсорбции [210], но и числа заряженных частиц, адсорбирующихся на одинаковой площади металла. Вместе с тем химическая активность в реакции с растворенным кислородом (табл. 3.5) снижается в соответствующем ряду прекурсоров, несмотря на уменьшение размера частиц. Поскольку адсорбированные анионы, вероятно, блокируют поверхность прекурсора для молекул восстановителя, то на последующей стадии восстановления для частиц йодида серебра в большей степени вероятно то, что подавляющая их часть останется невосстановленной.

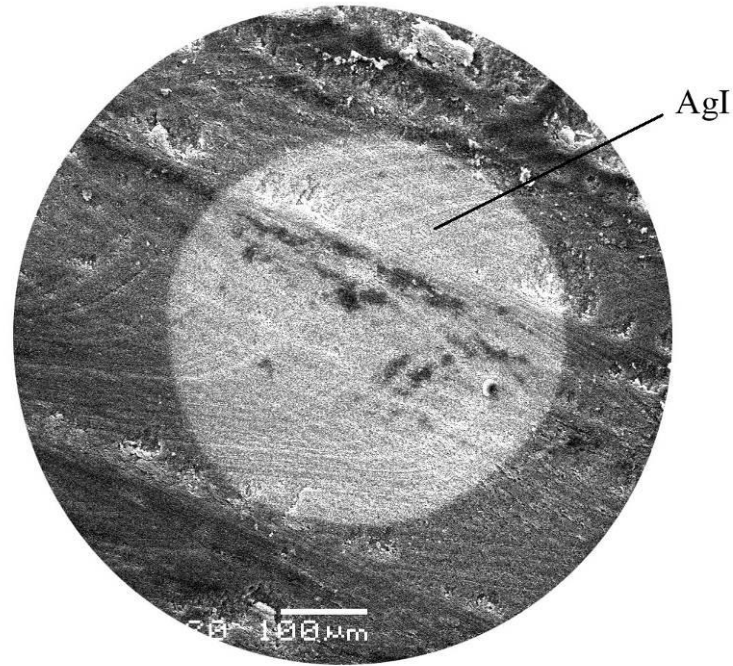


Рис. 3.5. Микрофотография среза гранулы серебросодержащего образца, полученного после стадии осаждения прекурсора йодида серебра.

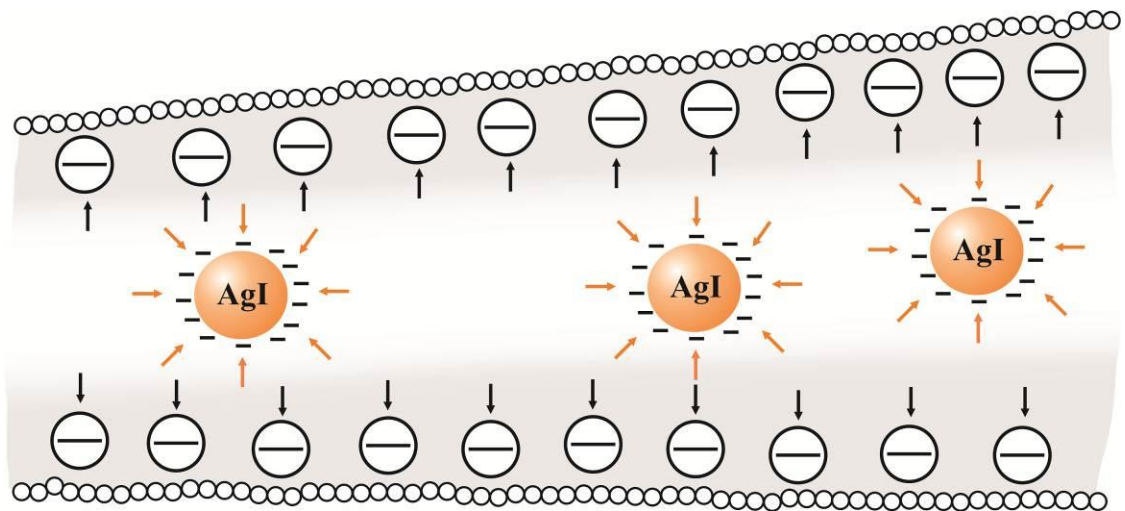


Рис. 3.6. Схема адсорбции анионов йода на поверхности частиц йодида серебра в поре с отрицательно заряженными сульфогруппами.

Действительно, наличие иодида серебра, оставшегося после восстановления, экспериментально подтверждается пиками, отвечающими AgI, на рентгенограмме (рис.3.7). Согласно РСМА в ряду прекурсоров AgCl>AgBr>AgI происходит снижение доли восстановленных наночастиц серебра (табл. 3.5), в итоге степень доступности поверхности образованных наночастиц для последующей реакции понижается. Поэтому для нанокompозитов, синтезированных через прекурсоры бромида и иодида серебра, не наблюдается очевидного окисления кислородом [189].

Таблица 3.5

Доля восстановленного серебра в ионообменнике КУ-23
(восстановитель N₂H₄)

Прекурсор AgX	Доля восстановленного Ag (РСМА) (по рис.3.7)	Размер частиц Ag (РФА) <i>d</i> , нм [189]	Степень полноты α окисления НК кислородом в расчете на общее содержание Ag при 200 мин [189]	Степень полноты α окисления НК в расчете на фактическое содержание Ag при 200 мин
AgCl	0.96 ± 0.04	97 ± 5	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.01
AgBr	–	72 ± 3	0.19 ± 0.01	–
AgI	0.29 ± 0.04	37 ± 1	0.09 ± 0.01	0.31 ± 0.01

На размер образующихся частиц металла решающее влияние оказывает не только потенциал и рН раствора восстановителя, но и степень влагосодержания ионообменника. Данный фактор был продемонстрирован при синтезе серебросодержащих композитов двумя способами: восстановлением раствором борогидрида натрия и газообразным водородом. Из сравнения данных сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что для образца, полученного в условиях отсутствия влаги (в токе водорода), характерен размер частиц в полтора раза меньший, чем при осаждении в растворе (табл. 3.6). Эти данные находятся в согласии с результатами рентгенографического анализа, в случае которого для композита, полученного водородом, наблюдается уширение пика на рентгенограмме (рис. 3.8), а размер частиц составляет 10 нм. Необходимо отметить, что столь

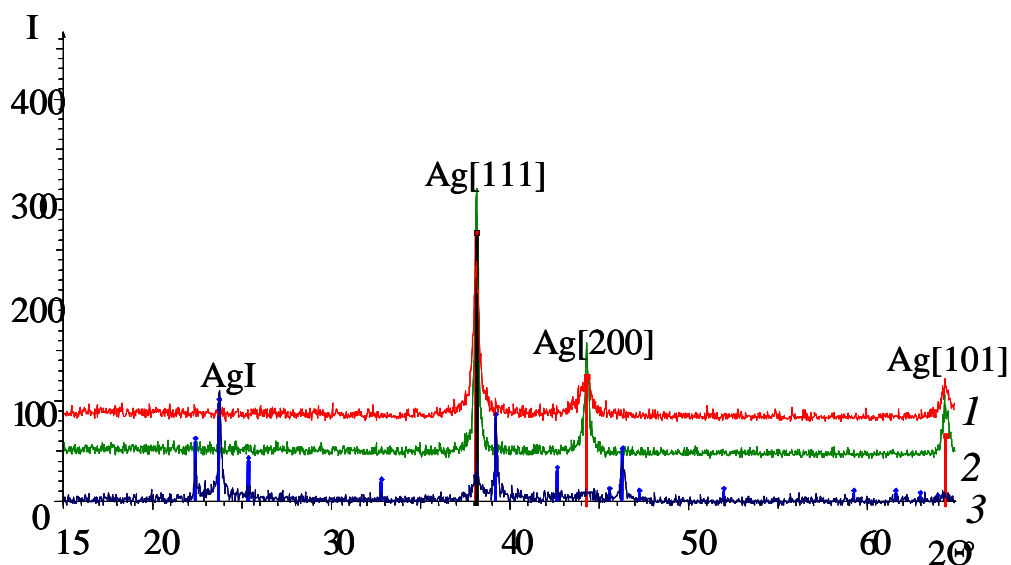


Рис. 3.7. Пики кристаллического серебра разных кристаллографических граней на рентгеновских дифрактограммах для серебросодержащих нанокомпозитов:

- 1 – прекурсор AgCl, восстановитель N_2H_4 ($\epsilon_{Ag^0} = 0.80$ мэкв/см³);
 2 – прекурсор AgOH, восстановитель $NaBH_4$ ($\epsilon_{Ag^0} = 0.82$ мэкв/см³);
 3 – прекурсор AgI, восстановитель N_2H_4 ($\epsilon_{Ag^0} = 0.81$ мэкв/см³).

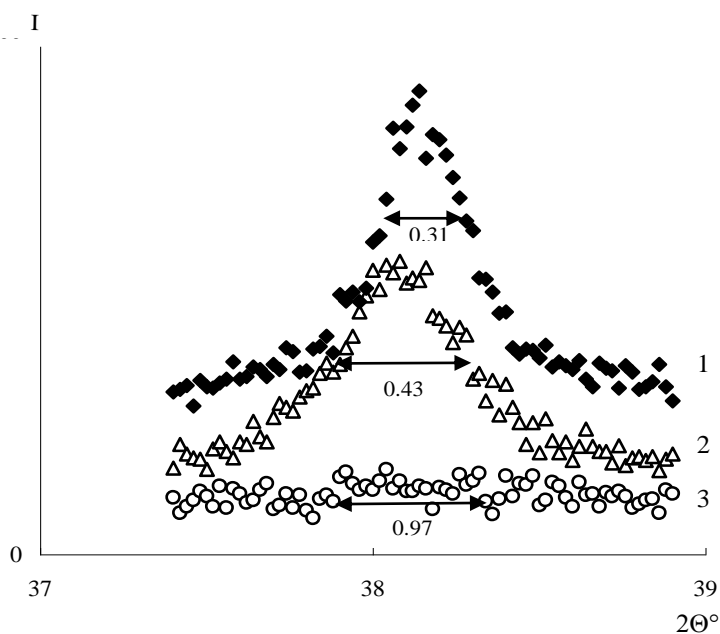


Рис. 3.8. Пики кристаллического серебра для грани [111] на рентгенограммах:

- 1 – серебряная пластинка (эталон);
 2 – прекурсор AgOH, восстановитель $NaBH_4$ ($\epsilon_{Ag^0} = 0.82$ мэкв/см³);
 3 – прекурсор Ag^+ , восстановитель H_2 ($\epsilon_{Ag^0} = 0.31$ мэкв/см³).

малые частицы вносят дополнительный вклад в уширение дифракционного пика [211], в связи с чем четкие пики на рентгенограммах перестают наблюдаться ввиду существенного изменения кристаллической структуры металла и его свойств (рис. 3.8).

Таблица 3.6

Средний размер d частиц серебра в нанокompозитах $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ по данным сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа для различных восстановителей

Восстано- витель	Прекурсор	Емкость по серебру $\varepsilon_{\text{Ag}^0}$, мЭКВ/см ³	d_{Ag^0} (СЭМ), нм	d_{Ag^0} (РФА), нм
NaBH_4	AgOH	0.82 ± 0.05	96 ± 33	30 ± 3
$\text{H}_2(\text{газ.})$	Ag^+	0.31 ± 0.04	66 ± 10 [189]	10 ± 1

При восстановлении водородом происходят следующие явления, обуславливающие малый размер металлических кластеров. Согласно [83] гидратация ионогенных групп матрицы вызывает набухание катионообменника и, как следствие, существенную перестройку его структуры. Гидрофильные сульфогруппы в водном растворе стремятся к объединению и отделению от гидрофобных цепей полимера. Перевод ионообменника из набухшего состояния в сухое способствует уменьшению размера объединений фиксированных ионов и увеличению расстояния между ними, что в свою очередь приводит к уменьшению диаметра образующихся металлических частиц. Кроме того, при “сухом” осаждении коагуляция частиц и перераспределение металла по поре осложнены, что также приводит к образованию кластеров серебра маленького размера и равномерному радиальному распределению металла по зерну [189]. Большему диспергированию в обезвоженной матрице способствует и меньший размер пор, ограничивающий диаметр образующихся частиц. Нанокompозиты, полученные таким способом, показали прекрасные кинетические характеристики при взаимодействии с растворенным кислородом [189].

Все вышесказанное необходимо принимать в расчет при выборе наиболее активных образцов нанокомпозитов для проведения динамических испытаний. Основываясь на анализе экспериментальных и литературных данных, в отношении серебросодержащих НК могут быть рекомендованы методики их получения с использованием следующих восстановителей: газообразный водород, щелочной раствор борогидрида натрия, щелочной раствор гидразина с прекурсором AgCl.

Перейдем к рассмотрению структурных параметров НК в зависимости от емкости по металлу на примере более активного металла – меди. Для получения достоверных результатов размер частиц меди определили тремя методами. Согласно данным СЭМ (рис. 3.9а–д) с увеличением содержания осажденной меди в матрице средний размер частиц металла изменяется в области 700-1200 нм.

Расчет размеров медных частиц на основании рентгенофазового анализа проводили для грани [111], имеющую наибольшую интенсивность пика на рентгенограмме (рис. 3.10). В среднем по результатам обработки рентгенографического эксперимента (табл. 3.7) размеры кристаллитов лежат в пределах от 30 до 50 нм (табл. 3.8), что свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в наблюдаемые микроскопически крупные агломераты. Аналогичный результат, подтверждающий наноструктурированное состояние микроскопических частиц, получен ранее [212] для образцов НК, синтез которых не предусматривал процедуры перевода в Н-форму после каждого цикла осаждения, как в нашем случае.

При увеличении количества вводимого металла размер области когерентного рассеяния (ОКР), определяемый рентгенографически, остается практически неизменным. Однако, обнаруживается рост среднего диаметра наблюдаемых на микрофотографиях агломератов меди. При этом отношение ёмкости к радиусу частиц в кубе (по данным СЭМ) ε / r^3 , пропорциональное количеству агрегатов меди в единице объема НК, зависит от содержания

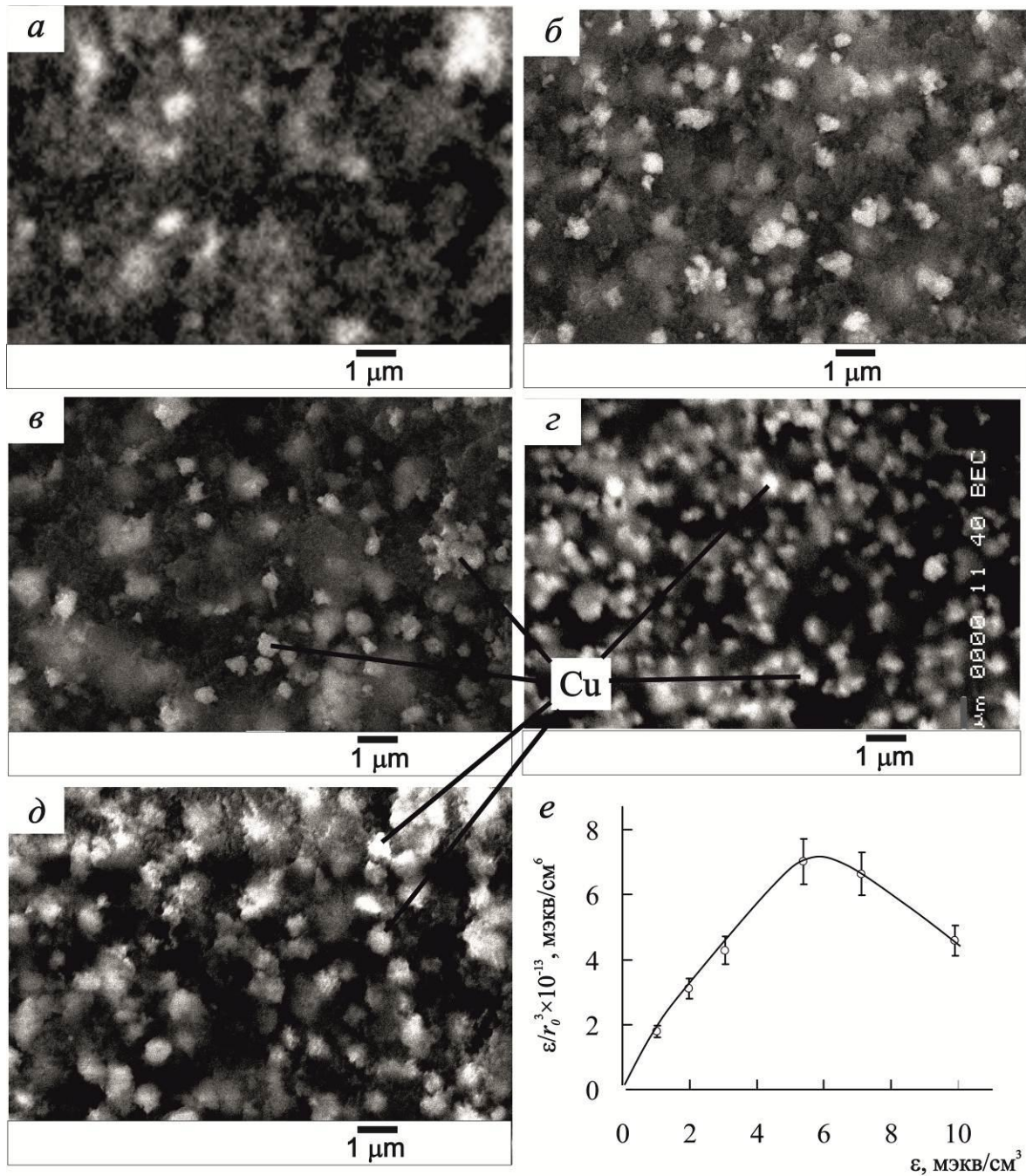


Рис. 3.9. Микрофотографии СЭМ срезов гранул нанокompозита $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$ с емкостью (число посадок) по меди ϵ_{Cu^0} , МЭКВ/см³: а – 1.0 (1), б – 3.1 (3), в – 5.4 (5), г – 7.1 (7), д – 9.9 (10). е – зависимость отношения ϵ/r^3 от содержания меди в зерне НК. Увеличение $\times 10\ 000$. Число анализируемых частиц – 350-450.

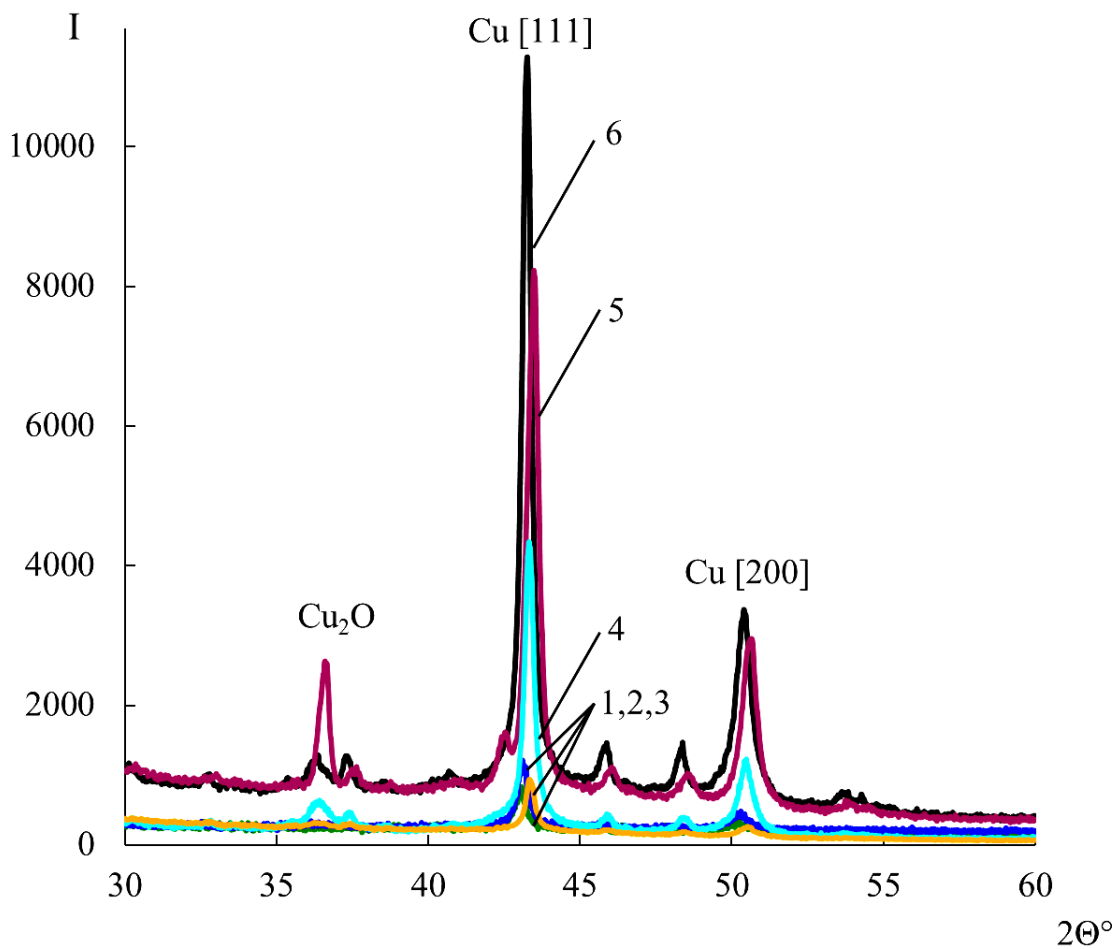


Рис. 3.10. Рентгенограммы медьсодержащих нанокompозитов с емкостью по меди ϵ_{Cu^0} , мэкв/см³: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.1, 4 – 5.4, 5 – 7.1, 6 – 9.9.

Таблица 3.7.

Параметры для расчёта размеров медных частиц d методом рентгенографического анализа (РФА)

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

Таблица 3.8.

Размер частиц d металла в нанокompозите в зависимости от емкости $\varepsilon_{\text{Me}^0}$ меди

№ цикла осаждения	Емкость по металлу $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см ³	Средний диаметр частиц меди d , нм		
		СЭМ	РФА	ПЭМ
1	1.0 ± 0.1	770 ± 210	32 ± 1	4 ± 2
2	2.0 ± 0.1	800 ± 280	39 ± 2	–
3	3.1 ± 0.1	830 ± 300	43 ± 1	–
4	–	–	38 ± 2	–
5	5.4 ± 0.1	850 ± 310	38 ± 1	6 ± 1
7	7.1 ± 0.1	950 ± 290	28 ± 1	–
8	8.4 ± 0.1	–	–	–
10	9.9 ± 0.2	1200 ± 140	49 ± 1	7 ± 2

металла характерным образом: вплоть до пятого цикла осаждения данная величина практически пропорциональна емкости по меди, что говорит о преобладании образования новых агрегатов над укрупнением существующих (рис. 3.9e). Начиная с шестой посадки металла, напротив, общее количество агломератов частиц снижается. По всей видимости, это связано с возникновением при $\varepsilon \sim 6$ мэкв/см³ перколяционного кластера [103, 212], появление которого существенным образом отражается на этапах осаждения

согласно реакциям (3.5) и (3.6) при последующих посадках, в ходе которых срастание и укрупнение имеющихся частиц преобладает над образованием новых. Таким путем происходит кооперация частиц металла (за счет агрегации) и создаются предпосылки для появления электронной проводимости в объеме зерна.

Принимая во внимание, что длина волны медного рентгеновского излучения (используемого в работе) составляет 1,54 Å, мелкие частицы нанометрового размера будут не различимы от аморфного тела на рентгенограмме, так как нарушается условие пространственной когерентности. Поэтому в дополнение применяли метод просвечивающей электронной микроскопии, обладающий большей разрешающей способностью с длиной волны электронов 0,037 Å при ускоряющем напряжении 100 кВ. Представленные на рис. 3.11 фотографии ПЭМ, снятые в режиме темного и светлого поля, показывают типичную картину нахождения частиц металла в объеме полимера. При любом количестве металла в основном преобладают очень мелкие частицы, распределенные в нанометровом диапазоне размеров 2-15 нм (рис. 3.12), со средним диаметром 4-7 нм (табл. 3.8). Большая их часть располагается обособленно и разрозненно, другая же часть притягивается к поверхности более крупных кристаллов или объединяется в ансамбли. Доля крупных частиц размером до 100-130 нм очень незначительна в поле зрения ПЭМ. Картина электронной дифракции (рис. 3.11ж) данных изображений подтверждает кристаллическую структуру металлических частиц.

Из вышеизложенного можно заключить, что в нанокompозитах существует несколько уровней структурной организации металлического вещества. На низшей ступени находятся наиболее мелкие частицы со средним размером до 10 нм, выявляемые ПЭМ. По-видимому, такие частицы могут срастаться с более крупными на этапе роста кристаллов или позднее [13]. Следующий уровень представлен более крупными частицами, размерами до 100 нм, обнаруживаемыми РФА и ПЭМ. Как обособленные

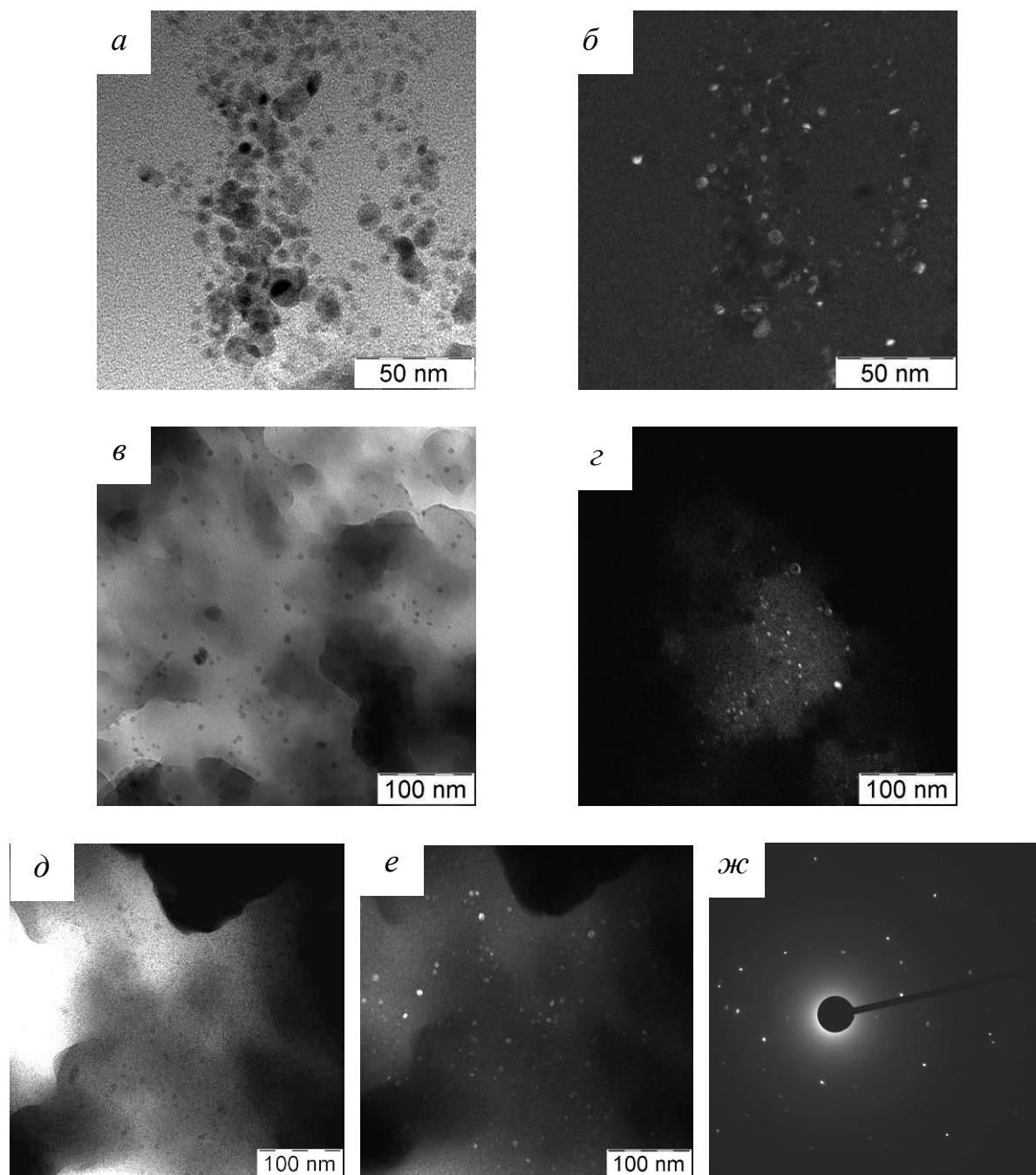


Рис. 3.11. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии кристаллитов меди в НК для одного (*a, б*), пяти (*в, z*) и десяти (*д, e*) циклов осаждения: *a, в, д* – светлопольные изображения; *б, z, e* – темнопольные изображения; *ж* – дифракционная картина снимка *a*.

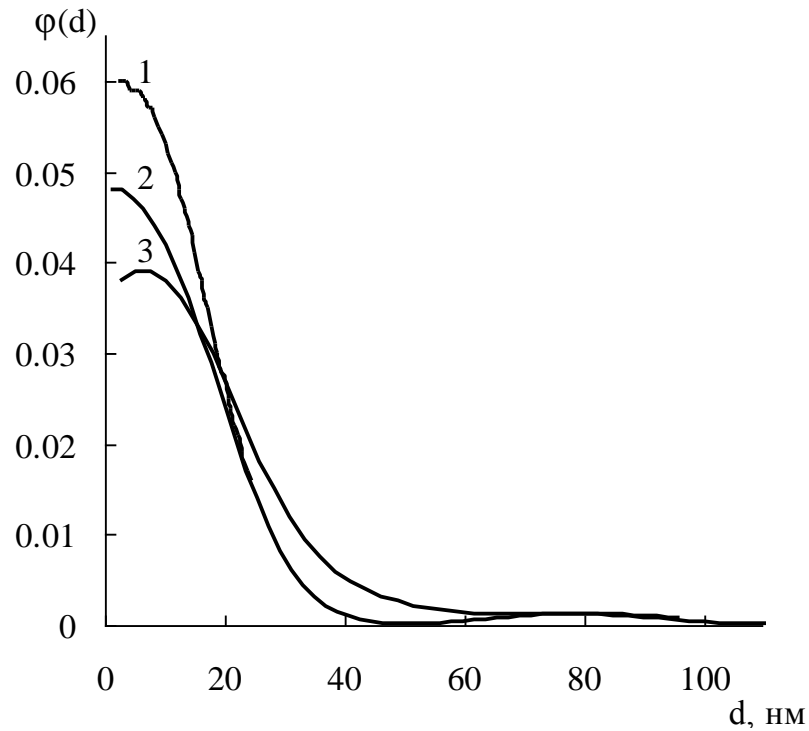


Рис. 3.12. Функция $\varphi(d)$ распределения частиц меди по размерам d , найденных методом ПЭМ, в НК с емкостью по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см³: 1 – 5.4 (5 посадок), 2 – 1.0 (1 посадка), 3 – 9.9 (10 посадок). Число анализируемых частиц – 100-150.

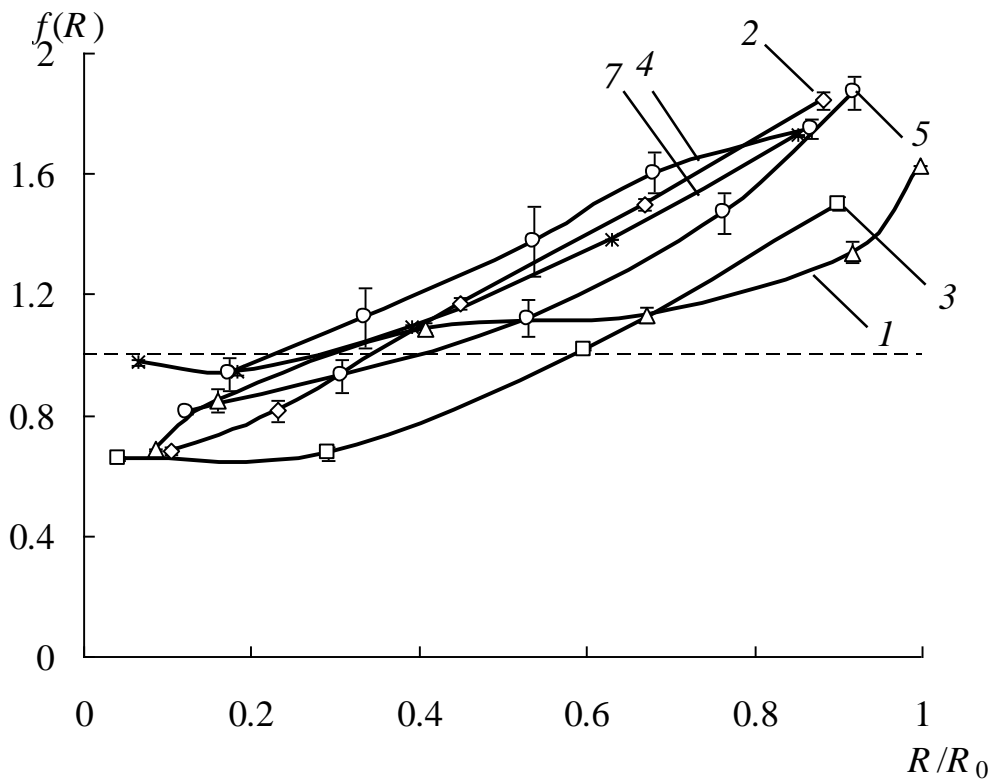


Рис. 3.13. Относительное содержание $f(R)$ меди от радиальной координаты R зерна нанокompозита радиусом R_0 по данным РСМА для образцов с емкостью по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см³: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.1, 4 – 5.4, 5 – 7.1, 6 – 9.9.

кристаллы, так и агломераты таких частиц, естественные для макропор, удаётся зафиксировать двумя микроскопическими методами. В некоторых местах, видных на СЭМ-микрофотографиях поверхности срезов, встречаются даже скопления данных агломератов, что вероятно обусловлено структурными дефектами и большими полостями пористой матрицы. В целом нахождение металла в НК подчиняется сложной иерархии, имеющей аналогии со структурой гигантских кластеров [18], описанных в главе 1.

Радиальное распределение частиц меди по данным РСМА (рис. 3.13) свидетельствует о том, что независимо от количества проведенных циклов осаждения для всех нанокомпозитов характерна общая тенденция некоторого снижения содержания меди по направлению от поверхности гранулы к ее центру. Такой вид распределения с преобладающим расположением металла у поверхности зерна существенно повышает начальную скорость химических процессов с участием НК [29, 90, 213].

3.3. Выводы

1. При формировании в ионообменнике частиц прекурсоров – галогенидов серебра, последние способны приобретать отрицательный заряд за счет преимущественной адсорбции избытка галогенид-анионов на их поверхности. Одинаково заряженные частицы галогенидов серебра отталкиваются друг от друга и от стенок пор отрицательно заряженной матрицы, что сдерживает их коагуляцию и повышает агрегативную устойчивость. В ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ уменьшается степень полноты последующего восстановления прекурсора до наночастиц серебра и соответственно степень полноты реакции с кислородом.

2. При снижении величины влагосодержания в ионообменной матрице размер образующихся частиц серебра уменьшается за счет снижения степени гидратации гидрофильных функциональных групп, и следовательно, увеличения расстояния между будущими центрами зародышеобразования, отделёнными между собой гидрофобными частями полимера, а также за счет

ограничения в агломерации и перераспределении металла и сокращения размера пор обезвоженной матрицы.

3. В результате многократного чередования циклов химического осаждения меди в ионообменную матрицу с ее полным переводением в исходную водородную форму после каждого цикла получен спектр нанокомпозитов с различным содержанием металла: от минимального количества, соответствующего ионообменной емкости, до максимального, на порядок превышающего её. В среднем по данным ПЭМ и РФА размеры кристаллитов лежат в пределах 4–7 нм и от 30 до 50 нм соответственно, что свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в наблюдаемые микроскопически агломераты.

4. До пятого цикла осаждения меди преобладает образование новых агрегатов над укрупнением существующих. Начиная с шестой посадки металла, напротив, срастание и укрупнение имеющихся частиц преобладает над образованием новых, что связано с возникновением перколяционного кластера.

5. При исследовании кинетических и динамических характеристик НК необходимо принимать во внимание их структурные (дисперсность, объёмное распределение) и емкостные параметры, возможность адсорбции промежуточных соединений на металлическом компоненте на стадии синтеза. Наилучшие свойства среди серебросодержащих НК низкой ёмкости присущи образцам, восстановленным водородом, борогидридом натрия, гидразином с прекурсором AgCl. Ожидается, что у медьсодержащих НК с достижением содержания металла, обеспечивающего перколяционный переход, будут проявляться особые химические свойства.

Глава 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТАМИ С ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ПО ПРИРОДЕ И СОДЕРЖАНИЮ

В данной главе описываются результаты исследования скорости и механизма восстановления растворенного в воде кислорода нанокompозитами, отличающимися природой и содержанием внедренного металла, ионной формой матрицы. Проводится последовательное рассмотрение от кинетики процесса на единичных зернах до кинетики в зависимости от продольной координаты, проходящей вдоль слоя, иными словами динамики процесса. Выяснение закономерностей воздействия указанных параметров на динамику поглощения кислорода позволит выявить условия достижения максимально эффективного обескислороживания воды.

4.1. Кинетические и динамические закономерности восстановления кислорода нанокompозитами с частицами различных металлов

Полученные нанокompозитные материалы $Me^0(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Ni})\cdot\text{КУ-23}$ экспериментально исследовались в модельной реакции восстановления молекулярного кислорода, растворенного в воде. Выбор этой реакции обусловлен хорошо известной способностью нанокompозитов обескислороживать воду [10, 40, 52, 53]. В предыдущих работах по исследованию кинетики восстановления кислорода нанокompозитами металл-ионообменник обоснована зависимость реакционной способности дисперсных металлов, стабилизированных в ионообменной матрице, от их природы (Ag, Cu) [145], размера и распределения частиц металла по размерам [144, 146, 201, 213], ионообменных свойств матрицы [108, 147, 148]. Построены соответствующие математические модели. В исследованиях процесса, протекающего в динамических условиях, среди отмеченных

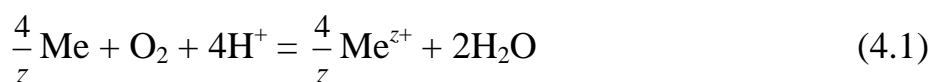
факторов четкое математическое описание дано для размера частиц металла в носителе [154].

Представляет также интерес влияние содержания металлического компонента на кинетику и динамику восстановления кислорода нанокompозитами, поскольку данный вопрос, который не был исследован систематически ранее, важен для выбора ёмкостных характеристик НК.

Первоначальная задача состояла в установлении роли природы металла и ионной формы матрицы в кинетике и динамике процесса с целью выбора наиболее активного в отношении кислорода материала. Рассматривая данный процесс, можно выделить следующие стадии, протекающие в зерне нанокompозита: внутренняя диффузия кислорода по порам нанокompозита, адсорбция кислорода на металлических центрах, окислительно-восстановительная реакция кислорода с наночастицами металла. Окислительно-восстановительная реакция заканчивается образованием ионов металла или оксидо- и гидроксообразованием.

На рис. 4.1 представлены кинетические кривые восстановления кислорода различными металлсодержащими нанокompозитами, характеристики которых приведены в табл.3.1 для различных ионных форм. Содержание восстановленного металла в них эквивалентно ионообменной емкости, размер гранул полимерной основы составлял $1,27 \pm 0,65$ мм (фракция № 1, рис. 2.1). По увеличению реакционной способности в отношении растворенного в воде кислорода металлы в НК в H^+ - и Na^+ -формах располагаются в ряд $Ag < Bi < Ni < Cu$.

Процесс окисления металлсодержащего нанокompозита в H^+ -ионной форме с образованием растворимых продуктов окисления (установлено по данным химического анализа для меди и серебра [10, 145]) протекает по схеме



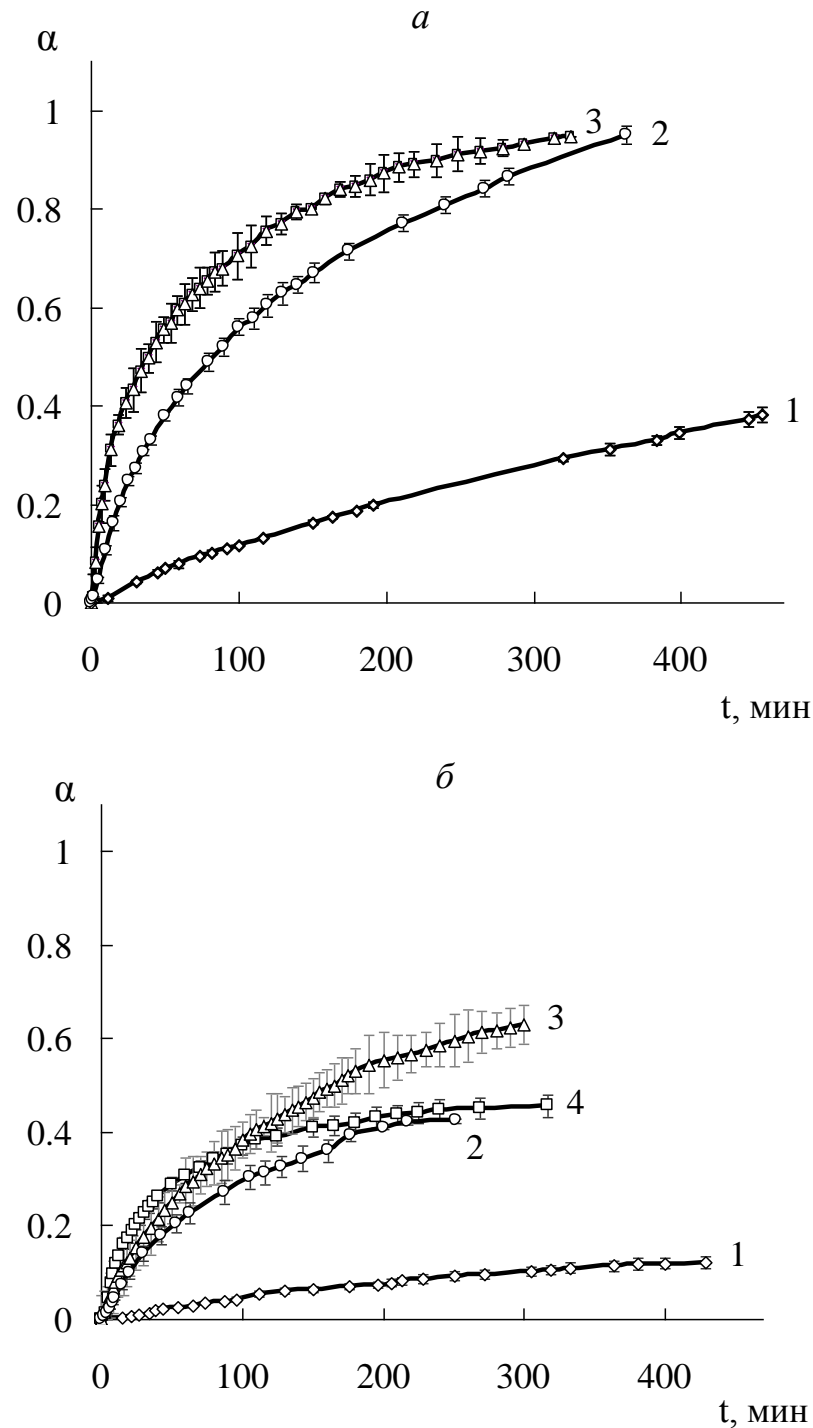


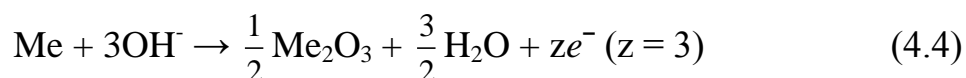
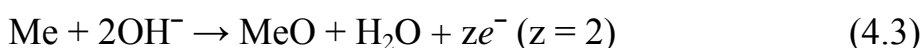
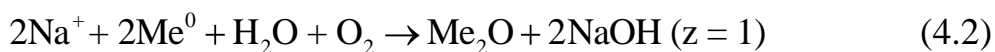
Рис. 4.1. Кинетические кривые для степени полноты восстановления α молекулярного кислорода из воды нанокompозитами в H^+ - форме (а) и Na^+ - форме (б):

1 – $Ag^0 \cdot KU-23$ ($\varepsilon_{Ag^0} = 0.80$ мэкв/см³) [189], 2 – $Bi^0 \cdot KU-23$ ($\varepsilon_{Bi^0} = 0.93$ мэкв/см³), 3 – $Cu^0 \cdot KU-23$ ($\varepsilon_{Cu^0} = 1.02$ мэкв/см³) [189, 201], 4 – $Ni^0 \cdot KU-23$ ($\varepsilon_{Ni^0} = 1.12$ мэкв/см³).

Насыпной объем нанокompозита 1 см³, радиус зерен $R_0 = 0.44$ мм, ионообменная емкость $\varepsilon_{H^+} = 1.05$ мэкв/см³, скорость перемешивания раствора 220 об/мин, концентрация кислорода $C_0 = 1.26$ моль/м³, температура $t = 22^\circ C$.

Вероятно, в случае с висмутом происходит образование положительно заряженных ионов BiO^+ , сорбируемых ионогенными группами [10].

Однако во всех остальных случаях в Na^+ -форме взаимодействие металла с кислородом стадийное и вызывает образование оксидов и гидроксидов меди, висмута и никеля, которые также могут находиться в гидратированной форме



Источником участвующих в реакциях (4.3), (4.4) ионов OH^- служит реакция восстановления кислорода, протекающая в нейтральном поровом растворе



Возникновение твердофазных продуктов окисления металла приводит к ограничению диффузионного пути и доступа кислорода к оставшимся реакционным центрам.

Скорость процесса на высокоактивных металлах приближается к предельному значению, что свидетельствует в пользу перехода от кинетического и смешанного контроля к внутридиффузионному. При этом режиме размер частиц металла перестает быть значимым фактором [145].

Для проведения исследований динамики поглощения кислорода использовалась другая более широкая фракция (№ 2) металлосодержащих нанокмозитов в H^+ -форме со средним размером зерен $1,11 \pm 0,90$ мкм. Емкости по металлу используемых материалов, приведенные в табл. 3.1, соответствовали ионообменной емкости основы КУ-23. Измерение концентрации кислорода на выходе из слоя *C* проводилось для образцов нанокмозитов, содержащих различный металлический компонент: частицы серебра, висмута и меди. Высота зернистого слоя составила 0,12 м.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4.2 в виде

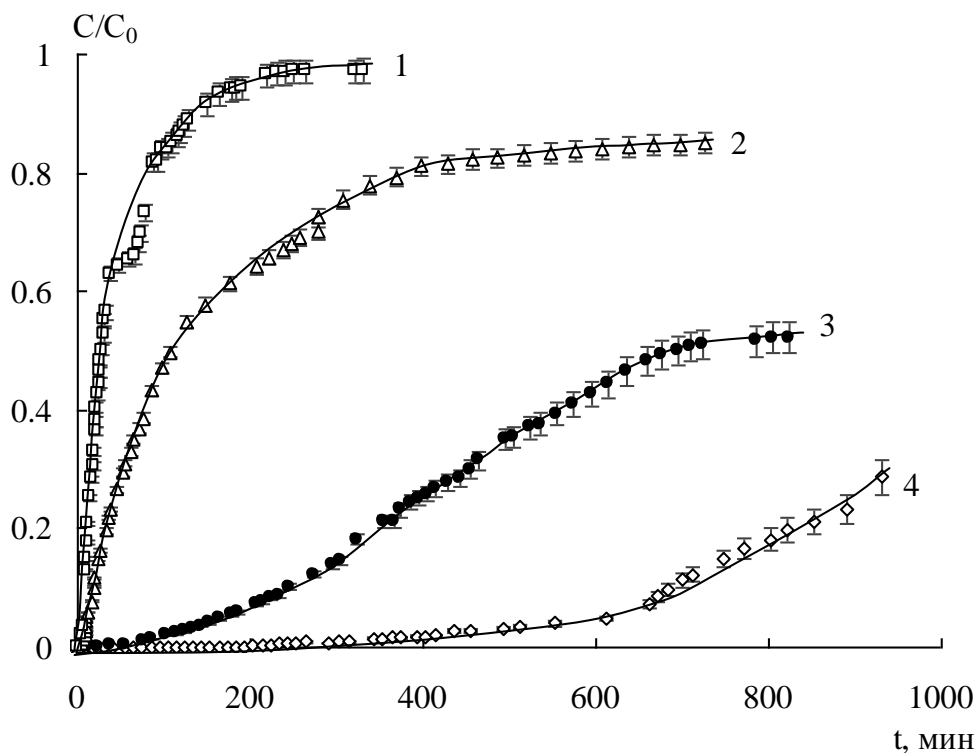
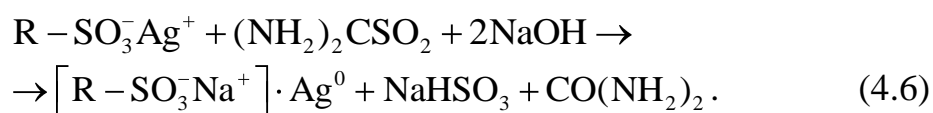


Рис. 4.2. Динамические выходные кривые редокс-сорбции кислорода, растворенного в воде, на зернистом слое НК в H^+ -ионной форме:
 1 – $Ag^0 \cdot KY-23$, восстановитель $(NH_2)_2CSO_2$; 2 – $Ag^0 \cdot KY-23$, восстановитель N_2H_4 ; 3 – $Bi^0 \cdot KY-23$, восстановитель $Na_2S_2O_4$; 4 – $Cu^0 \cdot KY-23$, восстановитель $Na_2S_2O_4$.

C_0 и C – концентрация кислорода на входе в зернистый слой и на выходе из него соответственно, высота зернистого слоя $\ell = 0.12$ м, скорость потока воды $u = 4.8$ м/ч, $C_0 = 0.26$ ммоль/л (8.3 мг/л).

зависимостей от времени относительной концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя. Видно, что для серебросодержащего нанокompозита происходит мгновенный проскок кислорода в фильтрат. При этом около 15% от входящего количества кислорода все же задерживается фильтром на протяжении длительного периода времени (что будет подтверждено далее расчетным путем). Образец, синтезированный с помощью диоксида тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$, проявляет весьма слабую активность в сорбции кислорода (кривая 1). Данный факт, вероятно, связан с ингибированием поверхности серебра продуктами восстановления серебра диоксидом тиомочевины



Проведем сопоставление экспериментального поведения зернистого слоя $\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$ с расчетом по модели [154], учитывающей дисперсность металлических частиц, их радиальное распределение, специфику химического окисления и взаимосвязь общей скорости процесса со свойствами ионообменной матрицы. Уравнения кинетики приведены в разделе 1.3.2, уравнения динамики – в разделе 1.3.3. Численное решение проводилось конечно-разностным методом [154].

Теоретические расчеты динамических выходных кривых (параметры расчета даны в табл. 4.1), находятся в согласии с экспериментальными данными о мгновенном проскоке кислорода в фильтрат (рис. 4.3). Тем не менее, с уменьшением скорости потока воды расчетное отношение концентраций кислорода на выходе C и входе C_0 стремится к нулю, что свидетельствует об очень медленном окислении серебра и о принципиальной возможности ведения процесса при низкой скорости.

Более длительным временем проскока характеризуются висмутсодержащий и медьсодержащий образцы, среди которых наиболее полно происходит процесс поглощения кислорода медьсодержащим нанокompозитом. В целом возрастание эффективности обескислороживания

Таблица 4.1.

Параметры металлсодержащего НК и значения кинетических и динамических параметров при расчетах кривых, приведенных на рис. 4.3 и 4.4

Параметр	Рис. 4.3	Рис. 4.4
Средний радиус R_0 , мм	0.44	0.44
Средний радиус частицы металла r_0 , нм	130	500
Емкость по металлу ε_{Me^0} , мэкв/см ³	0.80	0.86
Емкость по ионам водорода ε_{H^+} , мэкв/см ³	1.05	1.05
Порозность зерна ω	0.36	0.36
Доля объема, занимаемая зернами НК в колонке, χ	0.47	0.47
Высота зернистого слоя НК ℓ , м	1	0.12
Скорость протока воды u , м/ч	1 ÷ 18	4.8
Концентрация кислорода в воде на входе в зернистый слой C_0 , ммоль/л	0.26	0.26
Коэффициент диффузии кислорода в зерне D , м ² /с [145]	$5.49 \cdot 10^{-10}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$
Константа скорости реакции кислорода с частицами металла K , м ^{2.5} /(моль ^{0.5} ·с) [145]	$2.84 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10} \div 1 \cdot 10^{-6}$
Порядок реакции по водороду n	0.5	0.5
Порядок реакции по кислороду m	1	1

прослеживается в ряду $Ag < Bi < Cu$. Теоретическим расчетом по той же модели [154] при параметрах, данных в табл.4.1, показано, что на форму начального участка выходной кривой, характеризующего интервал времени до проскока кислорода, существенным образом влияет скорость, а следовательно, и константа скорости химического взаимодействия кислорода с частицами металла в зернистом слое (рис. 4.4).

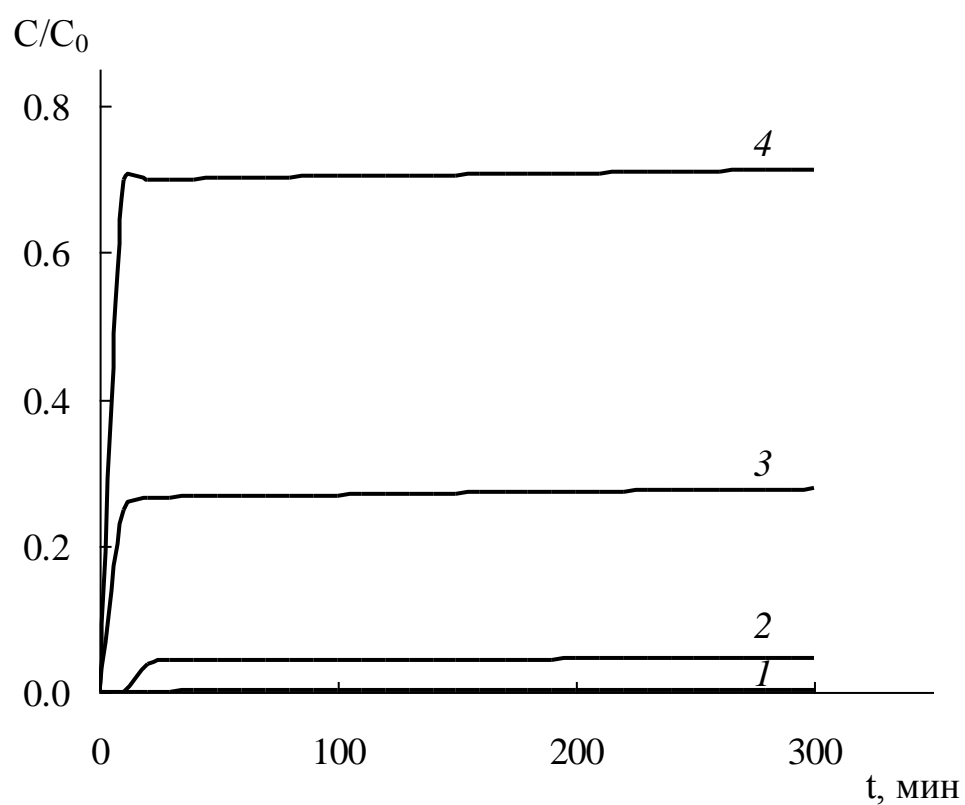


Рис. 4.3. Влияние скорости протока воды на форму выходной кривой кислорода из зернистого слоя серебросодержащего НК высотой 1 м. Скорость протока u , м/ч: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 4.8, 4 – 18.

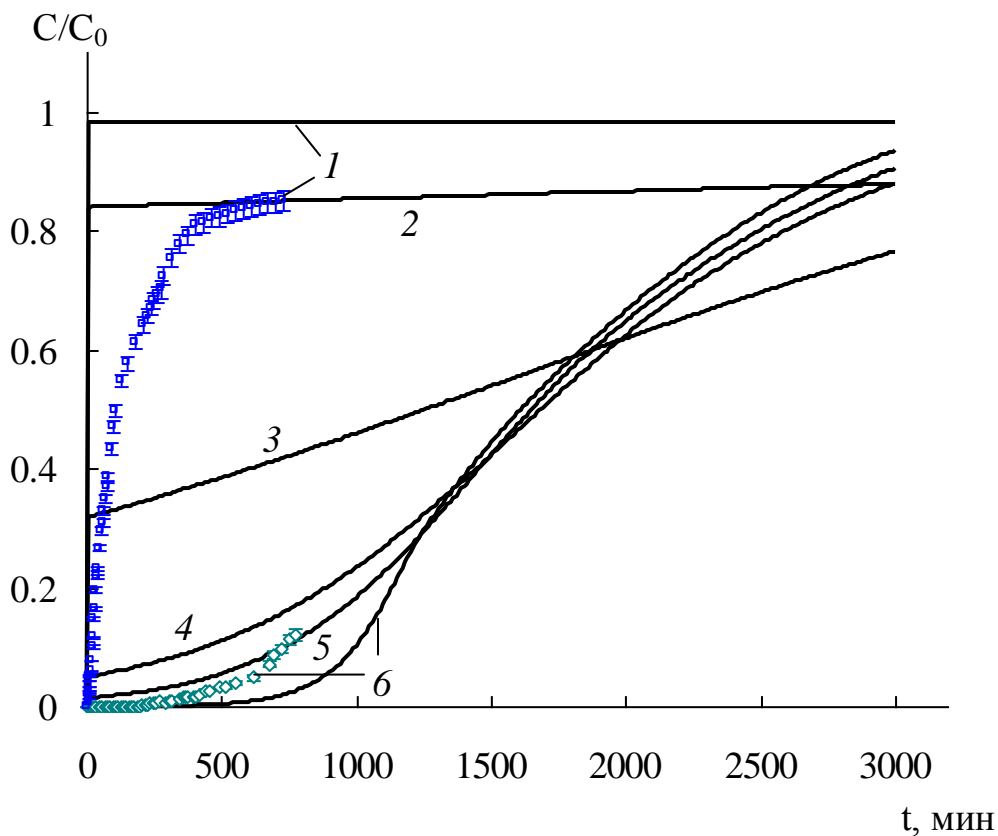


Рис. 4.4. Влияние константы скорости K реакции взаимодействия металла и кислорода на форму выходной кривой редокс-сорбции кислорода на зернистом слое НК высотой 0.12 м при скорости протока раствора 4.8 м/ч и коэффициенте внутренней диффузии кислорода $D = 5.72 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, линии – расчетные зависимости при различных K : 1 – $1 \cdot 10^{-10}$, 2 – $1 \cdot 10^{-9}$, 3 – $1 \cdot 10^{-8}$, 4 – $5 \cdot 10^{-8}$, 5 – $1 \cdot 10^{-7}$, 6 – $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{2.5}/(\text{моль}^{0.5} \cdot \text{с})$; $z = 2$, $r_0 = 500 \text{ нм}$, $R_0 = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Точки – экспериментальные данные, соответствующие кривым 1 и 6.

На основе анализа полученных данных для дальнейших исследований был выбран медьсодержащий наноккомпозит в H^+ -форме как материал, обладающий наибольшей реакционной способностью по отношению к растворенному кислороду.

4.2. Кинетика восстановления кислорода наноккомпозитами медь-ионообменник с различным содержанием металлического компонента

Механизм и кинетические закономерности восстановления кислорода из воды изучались наноккомпозитами, содержание меди в которых последовательно варьировалось от 1 до 10 мэкв/см³, подробные характеристики которых приведены в главе 3. Эксперименты проводились на установке, приведенной на рис. 2.2, основанной на газометрическом определении скорости процесса в условиях постоянства концентрации растворенного в воде кислорода и пространственного распределения продуктов окисления металла, определяемого микроскопическим методом.

Экспериментальные кинетические кривые восстановления кислорода, приведенные на рис. 4.5 и перестроенные зависимости в координатах $da/dt - t$ (рис. 4.6) показали, что зависимость скорости и степени полноты восстановления кислорода от содержания металлического компонента в наноккомпозитах имеет характерный вид. При низком содержании, когда емкости по металлу и противоионам водорода соизмеримы, количество поглощенного кислорода невелико, а скорость поглощения кислорода и соответственно скорость окисления металла, напротив, высоки (кривые 1). По мере нарастания содержания частиц металла количество поглощенного кислорода закономерно растет, но скорость и степень полноты протекания процесса снижаются (рис. 4.5, кривые 2-7; рис. 4.6, кривые 2, 3).

В итоге, чем больше количество вводимого металла, тем больше поглощается кислорода, но тем медленнее исчерпывается емкость композита, из чего можно заключить, что содержание допированного в ионообменную

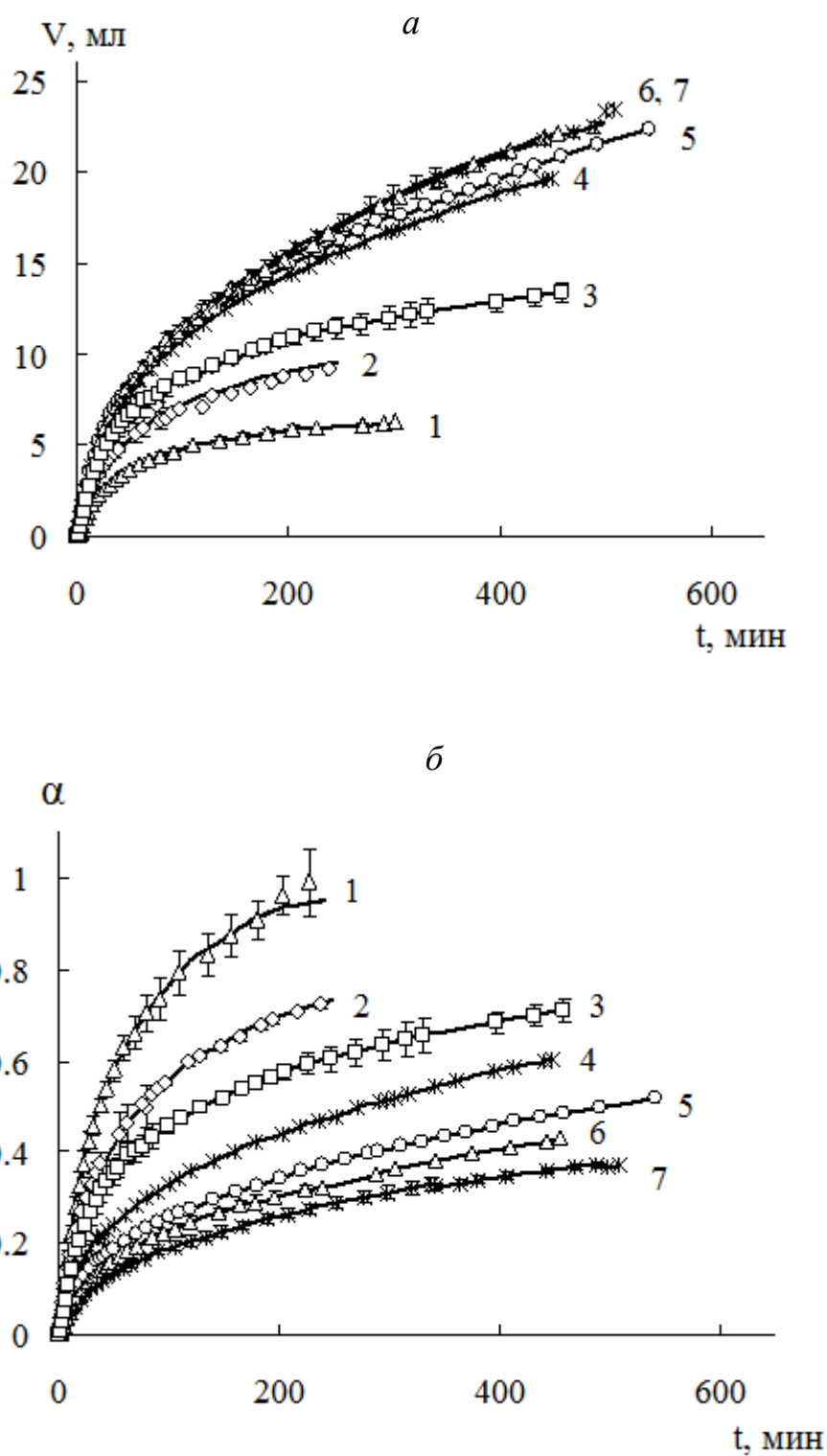


Рис. 4.5. Кинетические кривые для количества поглощенного кислорода V (а) и степени полноты восстановления кислорода α (б) нанокompозитами $\text{Cu}^0 \cdot \text{KY-23} (\text{H}^+)$ с различной емкостью по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см³: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.1; 4 – 5.4; 5 – 7.1; 6 – 8.4; 7 – 9.9. Скорость перемешивания раствора 220 об/мин, концентрация кислорода 1.26 моль/м³, насыпной объем композита 1 см³.

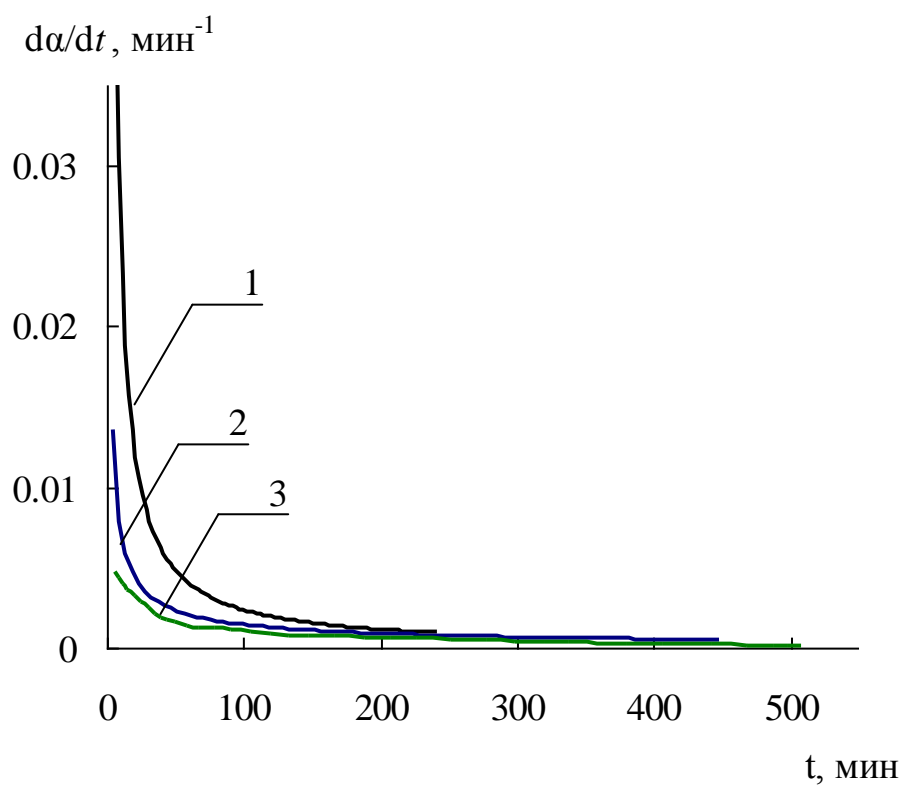
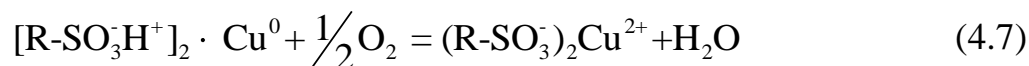


Рис. 4.6. Скорость восстановления молекулярного кислорода нанокompозитами $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ (H^+) с различной емкостью по меди ϵ_{Cu^0} , мэкв/см³: 1 – 1.0; 2 – 5.4; 3 – 9.9. Функции $d\alpha/dt(t)$ сглажены в MathCad.

матрицу металла определяет механизм и скорость восстановления растворенного кислорода.

Как установлено ранее [10] процесс окисления медьсодержащего нанокompозита в H^+ - ионной форме при одной посадке металла, когда его частицы и противоионы матрицы находятся в эквивалентном соотношении, протекает с образованием растворимых продуктов окисления меди:

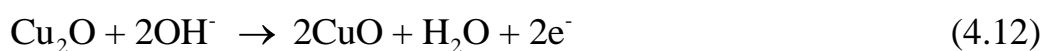
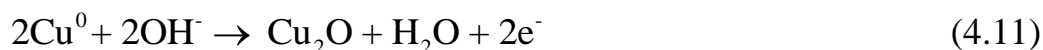
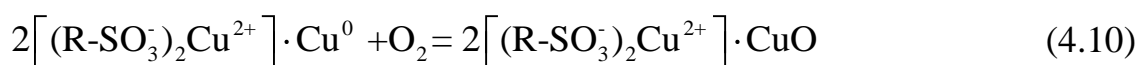


Процесс совершается по электрохимическому механизму и состоит из двух парциальных реакций переноса заряда – анодного процесса окисления меди и катодного процесса восстановления молекул кислорода:



В силу отсутствия электрического контакта между отдельными частицами металла перенос электрона ограничен пределами каждой отдельной частицы металла, поэтому закономерности ее окисления полностью определяются величинами локальных концентраций кислорода и ионов водорода. В отличие от серебрoсодержащих нанокompозитов, которые, как было показано ранее [145], окисляются при смешанном внутридиффузионно-кинетическом контроле, для медных композитов свойственно образование реакционного фронта, отделяющего окисленную и неокисленную части, уже при одной посадке меди, что и свидетельствует в пользу внутридиффузионного контроля.

В случае двух посадок и более к моменту исчезновения в зерне в реакции (4.9) протонов и заполнения ионогенных центров противоионами меди в составе продуктов окисления начинают преобладать оксиды меди:



Источником участвующих в парциальных реакциях (4.11) и (4.12) ионов OH^- служит реакция (4.5) восстановления кислорода, протекающая в нейтральном растворе в порах ионообменной матрицы

Из рис. 4.7 видно, каким образом происходит перераспределение металла в полимерной матрице. После окисления наночастиц меди происходит их частичное растворение с внешних слоев гранулы. Внешние частицы меди ионизируются вначале процесса окисления, и ионы меди, образовавшиеся по реакции (4.8), распределяются по объему матрицы, занимая ионообменные центры. Поэтому по завершении окисления в периферийном слое зерна наблюдается пониженное содержание меди.

Возникновение реакционного фронта оксид меди (I)/металлическая медь визуально зафиксировано на снимках срезов гранул нанокompозита с содержанием меди, превышающим в два раза количество ионов водорода (рис. 4.8). На изображениях отчетливо видно, что в ходе окисления оксидный слой Cu_2O расширяется и продвигается вглубь. Координата движения реакционной границы $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$, показанная на рис. 4.9, имеет практически линейную зависимость от времени в довольно широком интервале. Теоретическим расчетом подобная зависимость скорости роста относительной толщины Cu_2O подтверждена в [10] и обнаруживает связь со степенью полноты окисления α по обратному кубическому закону ($\alpha = 1 - (\xi_i/R_0)^3$). По мере увеличения емкости по металлу этот слой становится все более плотным, его продвижение внутрь ограничивается, а во внешнем слое продуктов отмечается образование оксида меди (II) (рис. 4.10). Соответствующие кривые зависимости движения реакционных зон вдоль радиальной координаты от содержания меди представлены на рис. 4.11, откуда видно, что с увеличением емкости положение реакционных фронтов $\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}$ смещается к поверхности гранулы. Для композитов с $\epsilon \geq 6-7$ мэкв/см³ оксид меди (I) занимает весь внешний слой вплоть до R_0 , т.е. распространение оксида сильно сокращается.

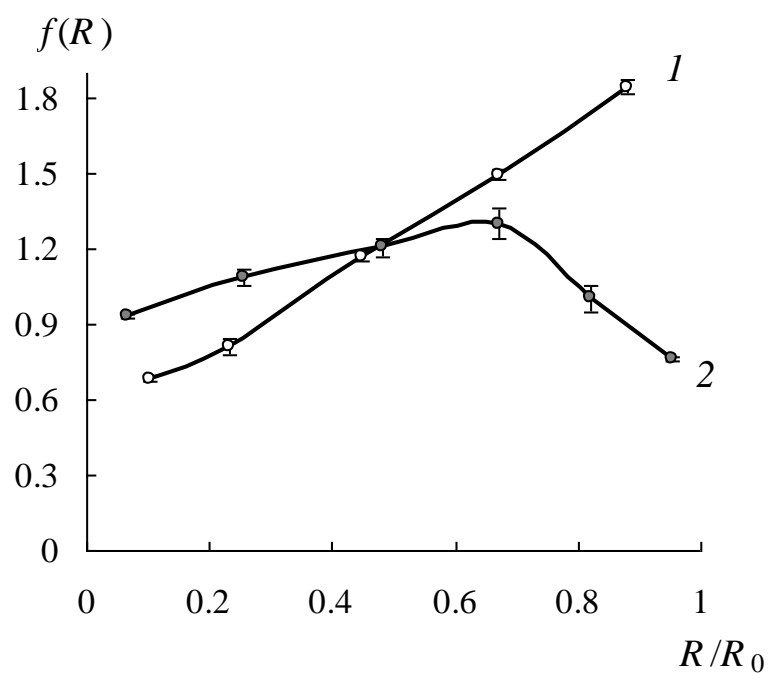


Рис. 4.7. Относительное содержание $f(R)$ меди вдоль радиальной координаты R зерна НК радиусом R_0 по данным РСМА к началу процесса окисления (1) и после завершения (2). Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.0$ мэкв/см³, ионообменная емкость $\varepsilon_{\text{H}^+} = 1.1$ мэкв/см³.

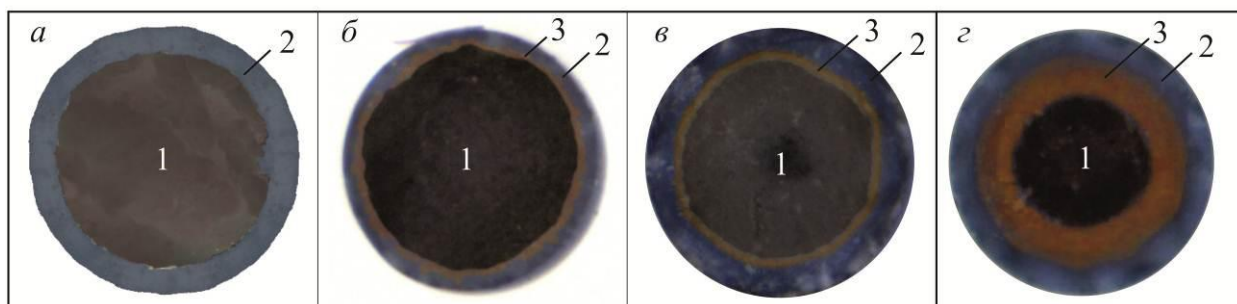


Рис. 4.8. Срезы гранул НК ко времени процесса окисления t , мин: a – 25, $б$ – 60, $в$ – 120, $г$ – 250 мин. Слои продуктов окисления меди: 1 – Cu^0 , 2 – Cu^{2+} , 3 – Cu_2O . Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см³: a – 1.0 (1 посадка), $б-г$ – 2.0 (2 посадки). Емкость по противоионам водорода $\varepsilon_{\text{H}^+} = 1.1$ мэкв/см³. Увеличение $\times 200$.

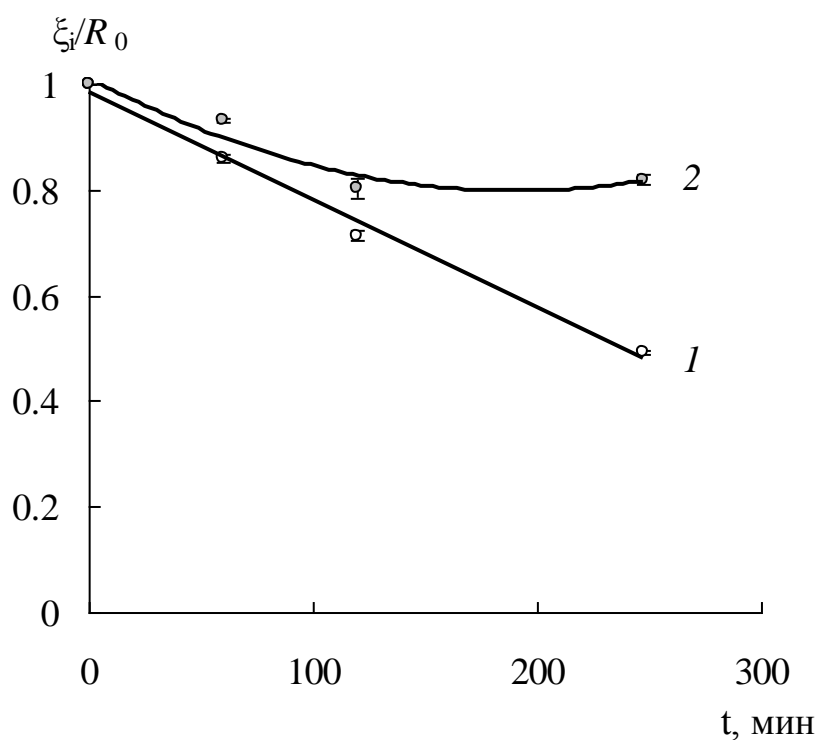


Рис. 4.9. Временные зависимости относительных координат реакций ξ_i/R_0 , отсчитанных от центра зерна: 1 – $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}}$, 2 – $\xi_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}}$. Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.0$ мэкв/см³ (2 посадки).

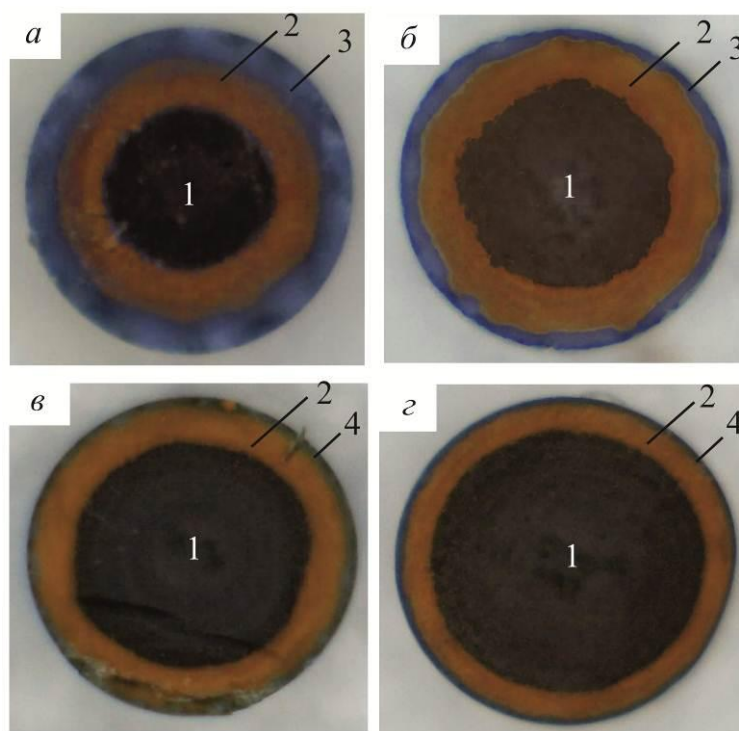


Рис. 4.10. Срезы гранул НК ко времени процесса окисления 250 мин при различном содержании меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см³: а – 2.0, б – 5.4, в – 7.1, г – 9.9. Слои продуктов окисления меди: 1 – Cu^0 , 2 – Cu_2O , 3 – Cu^{2+} , 4 – CuO . Увеличение $\times 200$.

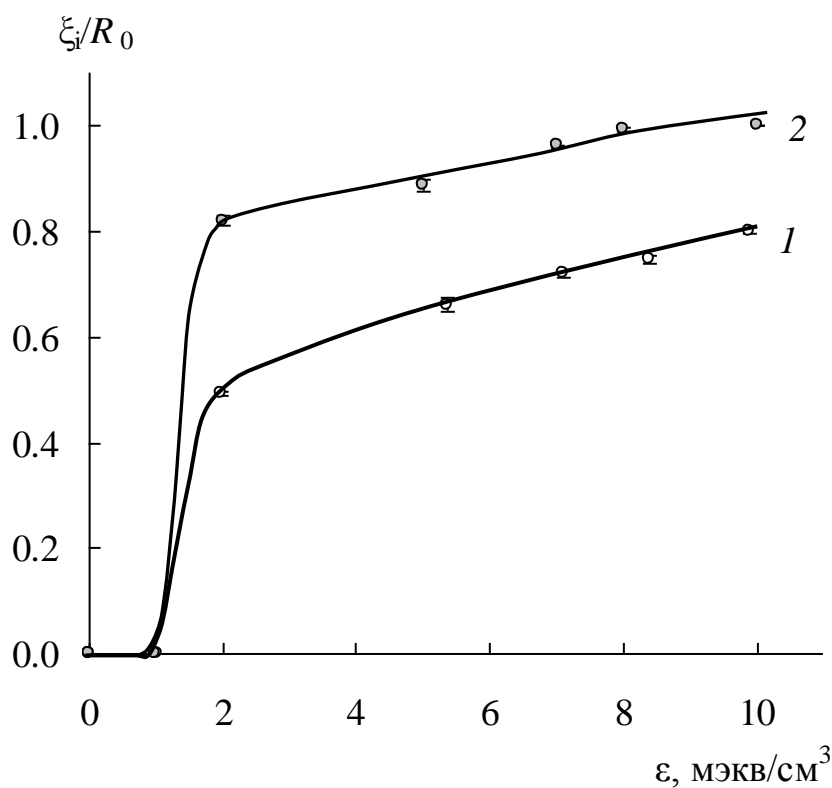


Рис. 4.11. Относительные координаты реакций ξ_i/R_0 , отсчитанные от центра зерна, в зависимости от ёмкости ε нанокompозита по металлу ко времени процесса окисления 400 мин: 1 – $\xi_{\text{Cu}^0/\text{Cu}_2\text{O}}$, 2 – $\xi_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}^{2+}}$.

Наиболее интенсивно процесс протекает, когда имеет место взаимодействие между наночастицами металла и химически активной матрицей, которая является источником участвующих в реакции ионов водорода. В данном случае происходит практически полное окисление отдельных наночастиц, сопровождающееся их ионизацией до меди (II). Далее по мере увеличения содержания металлических частиц лишь часть из них ионизируется полностью, возрастает доля частиц, ядро которых покрывается оксидным слоем. Одновременно с увеличением концентрации частиц, расстояние между ними сокращается, так что перенос электронов между ними облегчается, совокупность частиц начинает представлять собой электронно-связанный коллектив частиц, в котором возможен перенос заряда по туннельному механизму. При критическом содержании металла, начиная от 5–6 мэкв/см³ содержания меди, на пороге перколяции [103] токоперенос в композите происходит подобно массивному металлу.

Для высокочастотных нанокompозитов характерно то, что степень завершенности окисления выше в доперколяционной области, чем после порога перколяции. С увеличением содержания меди в объеме матрицы и сокращением расстояния между окисленными и неокисленными частицами до порога перколяции в системе Cu₂O – O₂ становятся возможны более сложные донорно-акцепторные кооперативные взаимодействия. Известно [98], что оксид меди (I) – полупроводник, обладающий дырочной проводимостью (p-типа), который в присутствии кислорода может повышать свою проводимость [214], что способствует образованию дополнительного проводящего объема, как в [34]. Это означает, что повторное допирование металла придаёт некоторую проводимость и кооперативность разрозненным островками кластеров металла, однако, это способствует активному течению процесса окисления до определенного предела. После некоторого критического содержания меди ($\varepsilon_{Cu^0} = 5-6$ мэкв/см³) повышенная концентрация частиц металла только ограничивает диффузионный перенос кислорода, т.к. преимущественный продукт окисления – оксид меди (I) –

занимает больший мольный объем, чем медь ($11,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $7,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответственно с учетом стехиометрии [203]). Поэтому количество поглощенного кислорода после порога перколяции выходит на предельный уровень (рис. 4.12), и дальнейшее увеличение емкости по металлу с целью повышения скорости процесса не имеет смысла.

4.3. Динамика восстановительной сорбции кислорода нанокompозитами медь-ионообменник с различным содержанием металлического компонента

Набор медьсодержащих композитных материалов, исследованный в кинетике поглощения кислорода единичными зёрнами, был также изучен в этом процессе в динамических условиях. Опыты проводили, пропуская воду с концентрацией кислорода, равновесной атмосферной, через колонку, содержащую неподвижный гранулированный слой НК с различным количеством меди на установке и по методике, описанных в главе 2. Особенностью динамического эксперимента является его чрезвычайная длительность, поэтому в работе редокс-сорбционных фильтров делались перерывы, что отразилось на ходе кривых в виде существенно отклоняющихся от кривых точек после остановок.

Для выбора скорости пропускания воды через колонку с нанокompозитом, содержащим эквивалентное ионообменной емкости количество меди, было сделано два тестовых измерения (рис. 4.13). Как видно из представленных данных, с увеличением линейной скорости протока воды с 15 до 20 м/ч не наступает преждевременного проскока кислорода из фильтра, и начальный участок выходной кривой сохраняет свою форму.

Данное обстоятельство свидетельствует в пользу стационарного движения концентрационного фронта, не размываемого по высоте колонны. Поэтому за основную рабочую скорость была взята наибольшая скорость 20 м/ч.

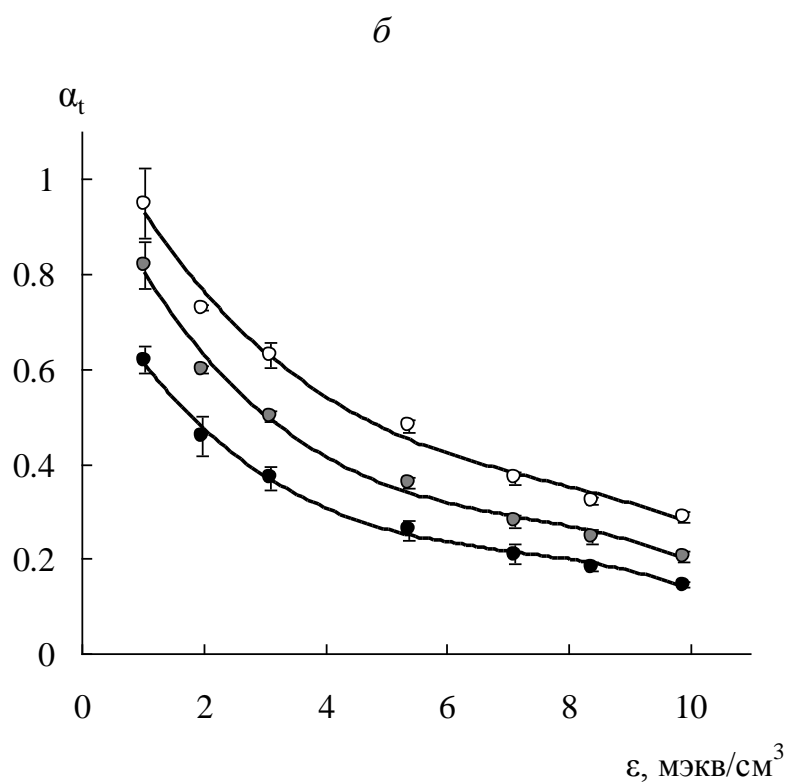
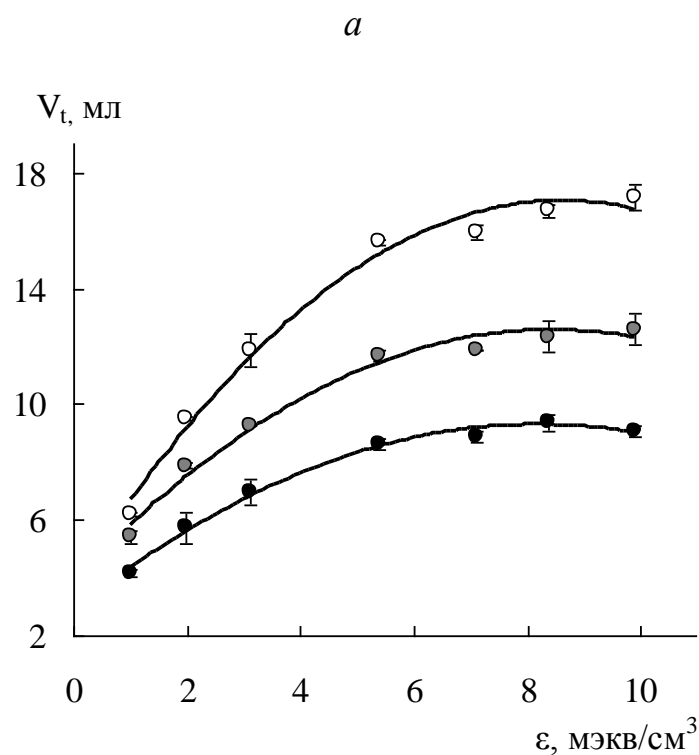


Рис. 4.12 Количество поглощенного кислорода V_t (*a*) и степень полноты восстановления кислорода α_t (*б*) ко времени процесса 60 (1), 120 (2), 240 (3) мин в зависимости от емкости нанокompозита по металлу. Скорость перемешивания раствора 220 об/мин.

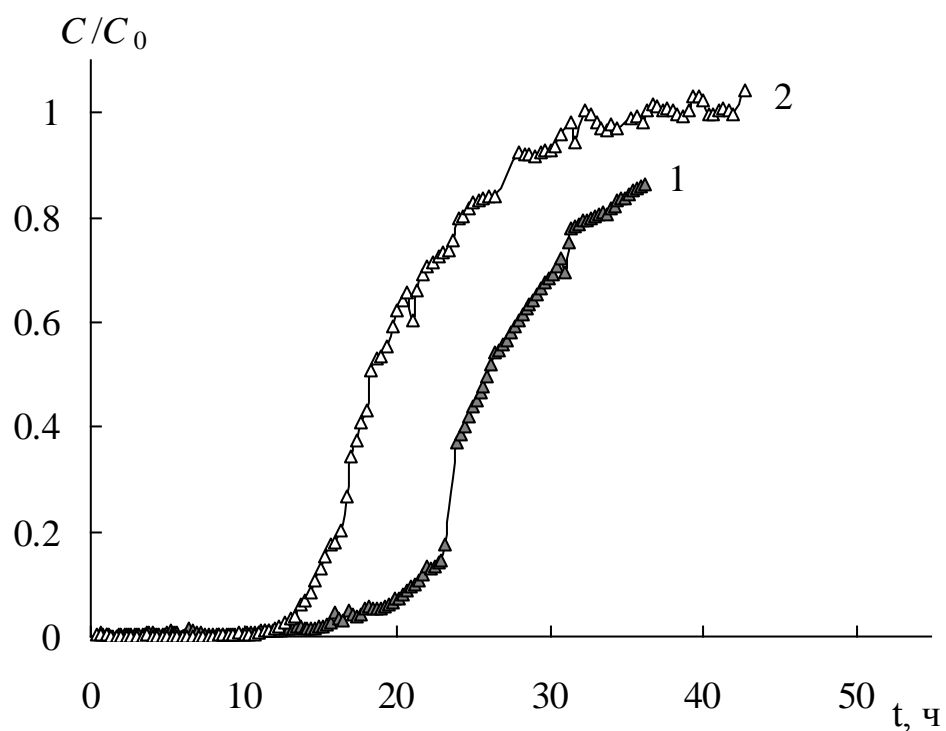


Рис. 4.13. Зависимость относительного содержания кислорода в фильтрате от скорости u пропускания воды 15 м/ч (1) и 20 м/ч (2) через слой $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ с одной посадкой меди. $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 0.9$ мэкв/см³, $\ell = 0.3$ м, $C_0 = 0.22$ ммоль/л (7.07 мг/л).

Геометрические параметры проточной колонки и ее содержимого отображены в табл.4.2, емкость исследуемого ряда нанокomпозитов – в табл. 3.4. Полученные данные в виде отношения концентрации кислорода в фильтрате и в воде на входе, представленные на рис. 4.14. указывают на возможность глубокого удаления растворенного кислорода медьсодержащими НК. При проведении эксперимента фиксировались предельно низкие значения концентрации выходящего из слоя кислорода, отвечающие уровню 1-5 мкг/л (ppb).

Таблица 4.2.

Параметры обескислороживающей воду колонки с зернистым слоем нанокomпозита медь-ионообменник

Диаметр зерен НК D_0 , мм		0.5–2.0
Порозность зерна НК ω		0.36
Доля объема, занимаемая зернами НК в колонке χ		0.57
Высота зернистого слоя НК ℓ , м		0.30
Площадь сечения колонки S , м ²		$7.85 \cdot 10^{-5}$
Скорость пропускания воды через фильтр u , м/ч		20
Емкость НК по металлу ε_{Cu^0} на насыпной объем, мэкв/см ³		0.9–9.4
Ионообменная емкость НК по водороду ε_{H^+}	на гранульный объем, мэкв/см ³	1.05
	на насыпной объем, мэкв/см ³	0.60

Количественное содержание металла в нанокomпозите оказывает значительное влияние на форму и положение выходной кривой: с увеличением емкости нанокomпозита до определенного предела время проскока кислорода закономерно возрастает. Наиболее острый фронт выходных кривых наблюдается в случае медьсодержащих материалов вплоть до 5 циклов осаждения. С дальнейшим ростом содержания меди кривые приобретают всё более пологий вид. Чем более выражена крутизна выходной кривой, тем полнее композит отработывает свою ёмкость, и тем скорее после

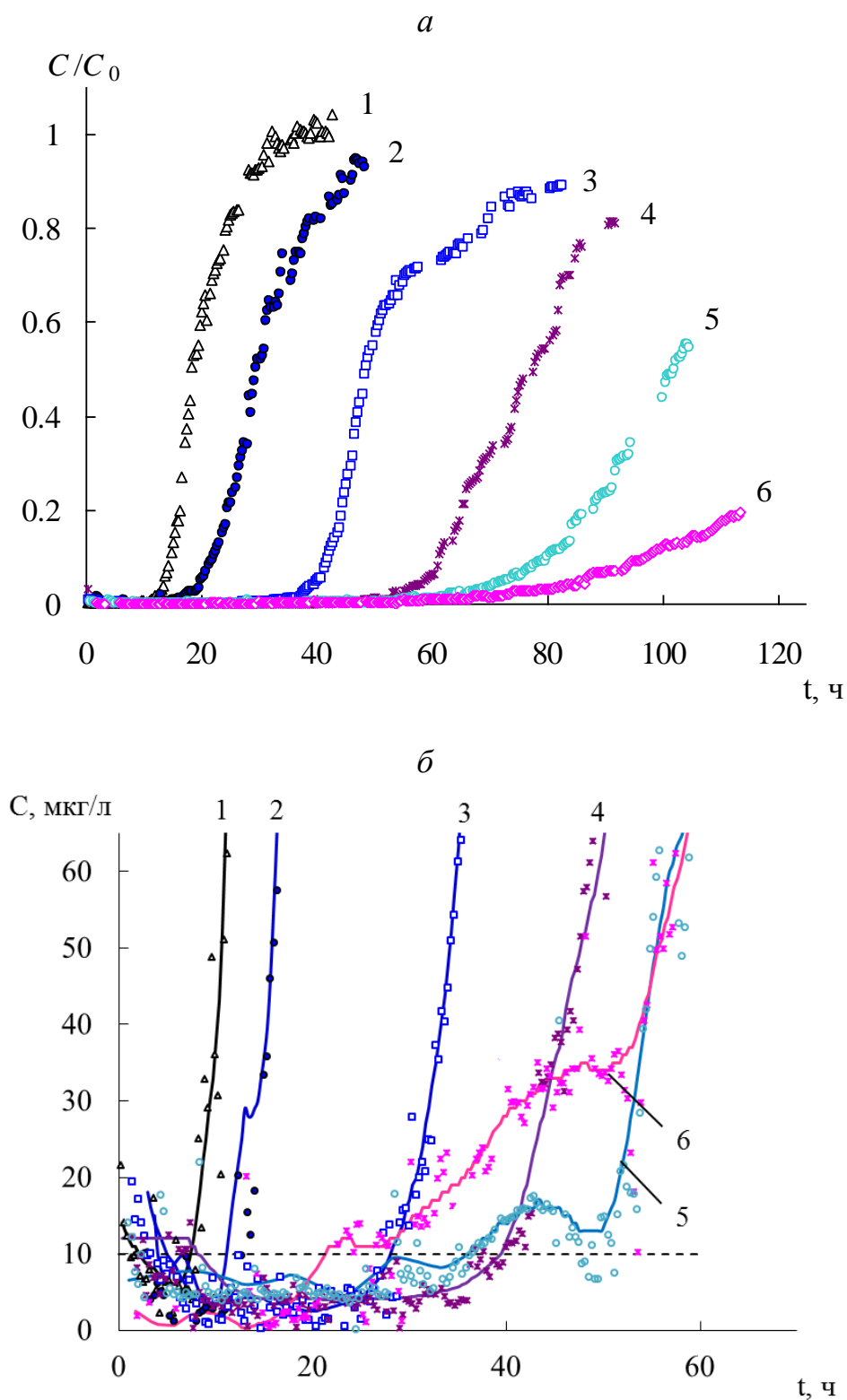


Рис. 4.14. Выходные кривые кислорода (*a*) из слоя медьсодержащего $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ и начальные участки кривых (*б*) с различной ёмкостью по меди:
 1 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 0.9 \text{ мЭкв/см}^3$ (1 посадка); 2 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 1.6 \text{ мЭкв/см}^3$ (2 посадки);
 3 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 2.4 \text{ мЭкв/см}^3$ (3 посадки); 4 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 4.0 \text{ мЭкв/см}^3$ (5 посадок);
 5 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.6 \text{ мЭкв/см}^3$ (7 посадок); 6 – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 9.4 \text{ мЭкв/см}^3$ (10 посадок).
 $\ell = 0.3 \text{ м}$, $u = 20 \text{ м/ч}$, $C_0 = 0.19\text{--}0.24 \text{ ммоль/л}$ (6.08–7.52 мг/л).

проскока фиксируются следы выходящего окислителя, что, в общем, повышает эффективность и надежность обескислороживающего реактора. Результаты динамических исследований согласуются с данными кинетических испытаний, и подтверждают явление замедления процесса на высокоёмких НК.

Для характеристики процесса удаления кислорода использовалось время достижения заданного отношения концентрации кислорода на выходе из фильтра к входной концентрации кислорода в воде t_{C/C_0} . Главным образом оценку эффективности материалов проводили, принимая за критерий время проскока, при котором концентрация кислорода в фильтрате не превышает 10 мкг/л (10 ppb), что соответствует $C/C_0 \approx 0,001$. Данная величина отмечена пунктирной линией на рис. 4.14б, изображающем начальные участки выходных кривых. Данное значение было выбрано, поскольку оно соответствует требуемой степени очистки воды от кислорода в энергетической промышленности [53].

Полученные результаты сведены в виде табличных данных (табл. 4.3 и 4.4), а также представлены на рис. 4.15 в виде графической зависимости времени достижения заданной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя как функции емкости нанокompозита по меди. Из рис. 4.15 видно, что наблюдается тенденция к возрастанию времени проскока с увеличением емкости медьсодержащего нанокompозита до 4-5 мэкв/см³. Однако с дальнейшим ростом по емкости происходит снижение времени проскока. Что касается времени появления большего количества кислорода ($C/C_0 > 0,001$), то здесь также наблюдается рост времени до ёмкости 4-5 мэкв/см³, а затем кривые приобретают более горизонтальную форму.

Ввиду того, что более значимым критерием для получения ультрачистой воды всё же является время проскока кислорода, следует отметить наличие максимума в зависимости этого времени от емкости по меди. Данная зависимость обнаруживает экстремальный характер в силу образования нескольких концентрационных фронтов продуктов окисления

Таблица 4.3.

Время достижения концентрации кислорода на выходе 10 мкг/л в зависимости от емкости нанокompозита при параметрах, указанных в табл. 4.2

N , число циклов осаждения	$\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см ³	Время проскока кислорода $t_{\text{проскока}}$, Ч	Объем обескислороженной воды V , л
1	0.9 ± 0.1	8.3 ± 0.5	13.1 ± 0.8
2	1.6 ± 0.1	12.7 ± 0.5	19.9 ± 0.8
3	2.4 ± 0.1	27.3 ± 0.5	42.9 ± 0.8
5	4.0 ± 0.1	40.1 ± 0.5	63.0 ± 0.8
7	6.6 ± 0.5	36.5 ± 1.0	57.3 ± 1.6
10	9.4 ± 0.1	26.7 ± 1.0	41.9 ± 1.6

Таблица 4.4.

Характеристики процесса обескислороживания воды в зависимости от емкости нанокompозита при параметрах, указанных в табл. 4.2, и относительной концентрации кислорода на выходе $C/C_0 = 0.1$ и 0.5

N , число циклов осаждения	$\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см ³	Время t_{C/C_0} достижения определенного уровня C/C_0 , ч		Объем обескислороженной воды V , л	
		$C/C_0 = 0.1$	$C/C_0 = 0.5$	$C/C_0 = 0.1$	$C/C_0 = 0.5$
1	0.9 ± 0.1	14.7 ± 0.5	18.3 ± 0.5	23.0 ± 0.8	28.8 ± 0.8
2	1.6 ± 0.1	22.3 ± 0.5	29.7 ± 0.5	35.1 ± 0.8	46.6 ± 0.8
3	2.4 ± 0.1	42.3 ± 0.5	48.7 ± 0.5	66.4 ± 0.8	76.4 ± 0.8
5	4.0 ± 0.1	61.1 ± 0.5	77.8 ± 0.5	96.0 ± 0.8	122.1 ± 0.8
7	6.6 ± 0.5	80.5 ± 1.0	102.5 ± 1.0	126.4 ± 1.6	160.9 ± 1.6
10	9.4 ± 0.1	97.0 ± 1.0	–	152.3 ± 1.6	–

(Cu^{2+} , Cu_2O , CuO), каждый из которых распространяется по зернистому слою со своей скоростью, и соотношение скоростей движения этих фронтов меняется. Максимум времени приходится на момент образования единого перколяционного кластера и совпадает с предельным уровнем количества поглощаемого кислорода, выявленным в серии кинетических исследований, описанных ранее в разделе 4.2.

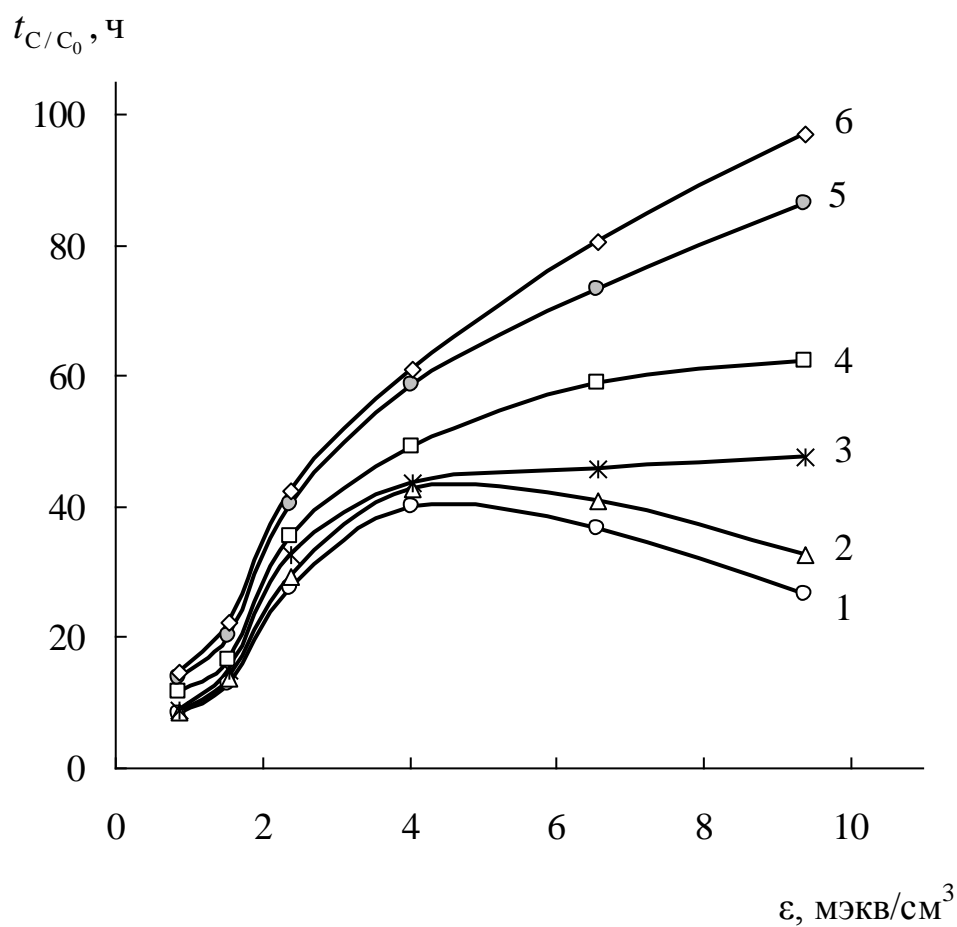


Рис. 4.15. Зависимость времени t_{C/C_0} достижения заданной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ от емкости НК по металлу $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ при C/C_0 : 1 – 0.001, 2 – 0.002, 3 – 0.005, 4 – 0.01, 5 – 0.05, 6 – 0.1.

Таким образом, в кинетических свойствах индивидуальных частиц нанокompозитов и динамических закономерностях поведения зернистого слоя НК прослеживается общность, состоящая в существовании оптимального соотношения скорости и количества поглощенного кислорода в зависимости от содержания металла. Это условие соответствует содержанию металла, свыше которого образуется единый перколяционный кластер.

Одновременно в течение снятия динамических выходных кривых периодически отбирались пробы для анализа выходящей воды на содержание меди. Первое появление ионов меди в фильтрате (рис. 4.16) происходит не раньше проскока растворенного кислорода, что подтверждается данными [215]. Причина этого явления заключается в том, что образующиеся в процессе окисления металлической меди ионы меди связываются близлежащими ионогенными группами. Основанием для появления ионной меди после проскока служит диссоциация труднорастворимых оксидов и гидроксидов меди на ионы Cu^{2+} и OH^- согласно произведению растворимости. Однако и после проскока (до $C/C_0 = 0,2$) в фильтрате обнаруживалась предельно низкая концентрация ионов меди, находящаяся в микрограммовом диапазоне согласно результатам фотометрического определения. Для самого высокоёмкого материала ($\epsilon_{\text{Cu}^0} = 9,4 \text{ мэкв/см}^3$) величина содержания меди после проскока при $C/C_0 = 0,1$ составила $47,0 \pm 8,8 \text{ мкг/л}$ по данным более чувствительного атомно-абсорбционного анализа. Выход ионной меди становится существенным после $C/C_0 = 0,2$ по кислороду и может составить до 3 мг/л [155].

Кроме того, проводилось измерение рН воды на выходе из слоя. Полученные результаты представлены на рис. 4.17. Незначительное снижение величины рН (рис. 4.17а) в процессе сорбции кислорода нанокompозитами до трёх посадок меди включительно, возможно, связано с проникновением части непрореагировавших по реакции (4.9) протонов ионогенных групп из слоя в воду. Рост рН (рис. 4.17б) в случае

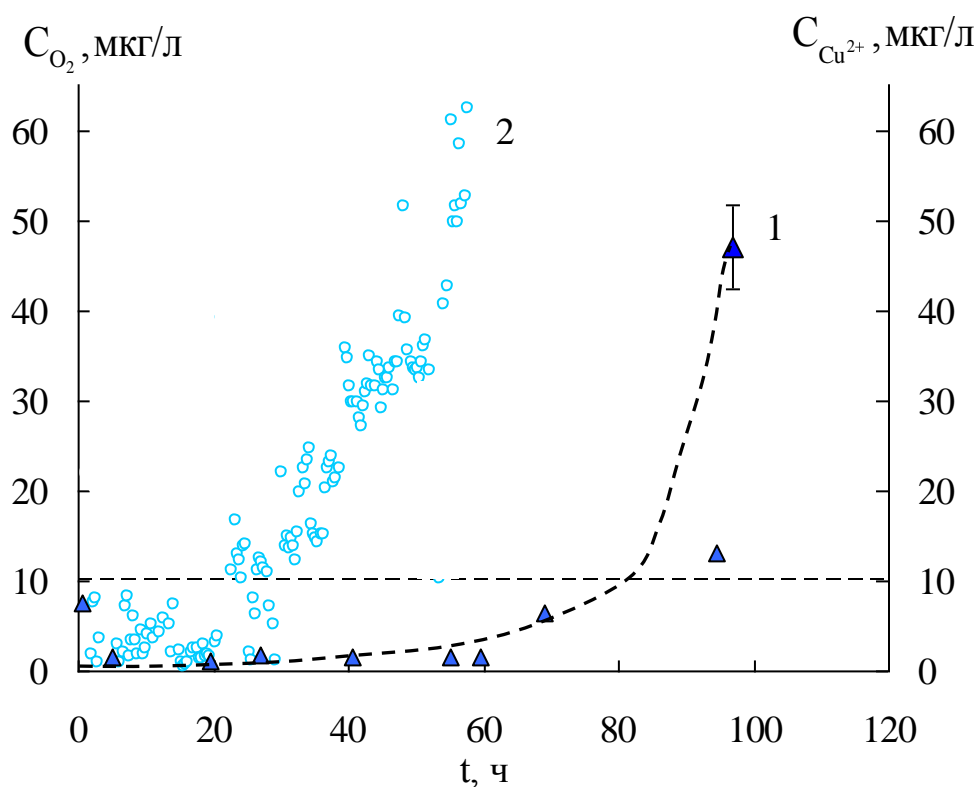


Рис. 4.16. Изменение концентрации ионов меди (1) и растворенного кислорода (2) на выходе из слоя НК с ёмкостью по меди 9.4 мэкв/см^3 .

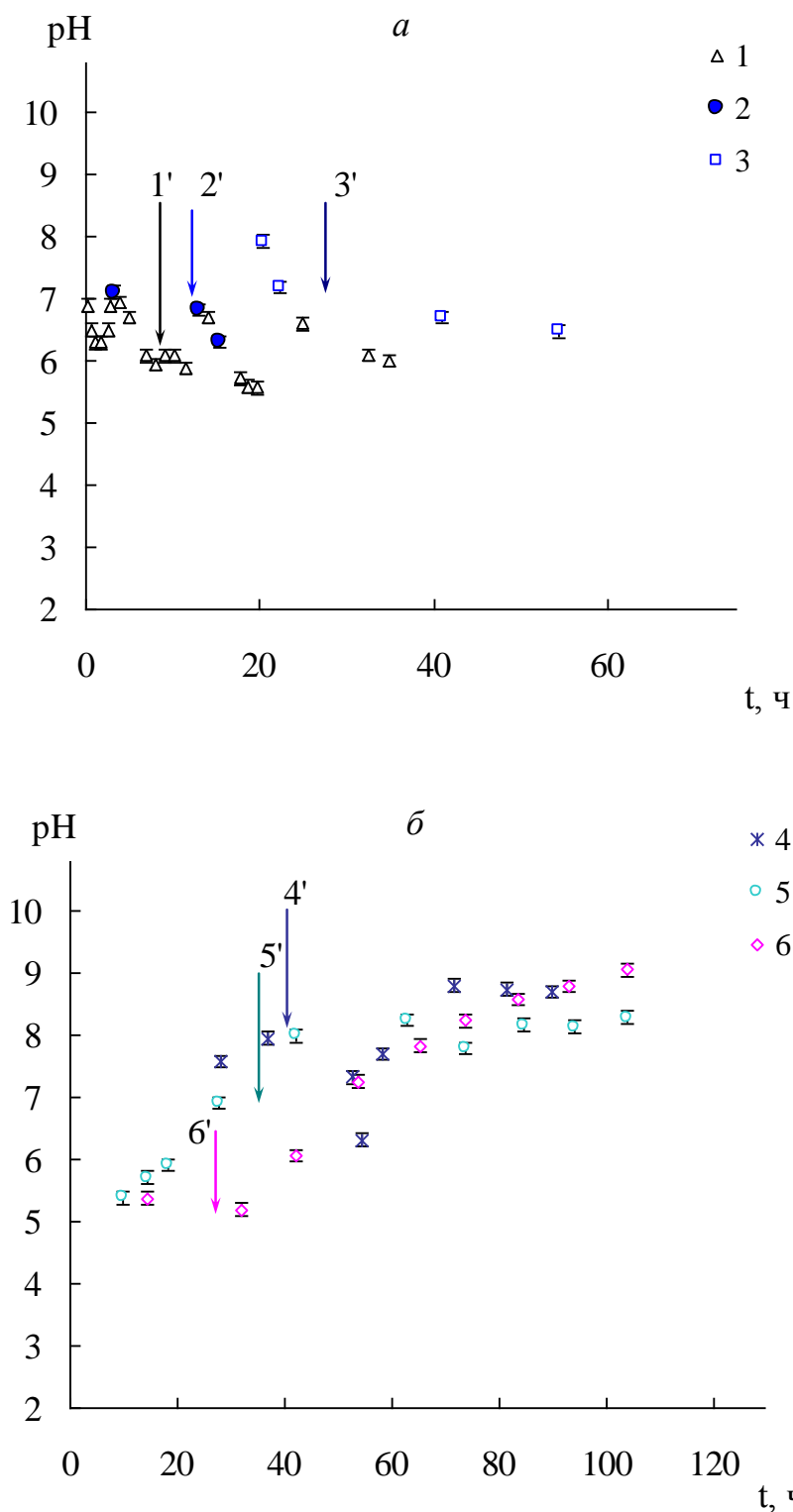


Рис. 4.17. Временная зависимость рН воды на выходе из слоя $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ с различной ёмкостью по меди:

1 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 0.9 \text{ мэкв/см}^3$ (1 посадка); 2 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 1.6 \text{ мэкв/см}^3$ (2 посадки);

3 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 2.4 \text{ мэкв/см}^3$ (3 посадки); 4 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 4.0 \text{ мэкв/см}^3$ (5 посадок);

5 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 6.6 \text{ мэкв/см}^3$ (7 посадок); 6 – $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 9.4 \text{ мэкв/см}^3$ (10 посадок).

Стрелками 1'–6' указано время проскока O_2 для соответствующих образцов.

более высокоёмких НК (после порога перколяции), вероятно, обусловлен выделением ионов гидроксония OH^- при диссоциации оксидов меди одновременно с образованием Cu^{2+} .

В результате образования примесных ионных продуктов Cu^{2+} и OH^- , первые будут выходить из слоя после истощения свободных от ионов меди ионогенных центров, вторые также будут выходить или образовывать гидроксиды уже окисленной меди. Образование гидроксидных форм меди, имеющих характерный зелено-голубой оттенок, подтверждается фотоснимками срезов гранул (рис. 4.18). Необходимо отметить отсутствие выраженных границ реакций для всех НК и появление оранжевых вкраплений оксида Cu_2O в объеме зерна, видных на фотографиях (рис. 4.18*z-e*), соответствующих НК с ёмкостью от 5 до 10 мэкв/см³. По всей видимости, эти явления связаны с особенностью подготовки материала во время синтеза. На промежуточных стадиях необменно поглощенные ионы OH^- и $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, неотмытые водой после этапа восстановления, при последующем добавлении раствора меди образуют крупные кристаллы меди в порах ионообменника. При окислении кислородом данные образования превращаются в оксид Cu_2O оранжевого цвета.

Сравним результаты исследования динамики обескислороживания полученными в настоящей работе НК с их промышленным аналогом медьсодержащей смолой ЭИ-21, имеющей также сульфокатионообменную основу и ёмкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10$ мэкв/см³. Сопоставляя ход выходных кривых для ЭИ-21 по имеющимся данным [156] и полученного лабораторным путём $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ с ёмкостью $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 9.4$ мэкв/см³, можно заключить, что в целом кривые сходятся в одинаковых пределах (рис. 4.19).

Видно, что лабораторно синтезированный материал характеризуется более крутым подъёмом выходной кривой, проскок кислорода наступает несколько позже (27 ч), чем на промышленном образце (13 ч). Следовательно, полученные в настоящей работе наноконпозиты по

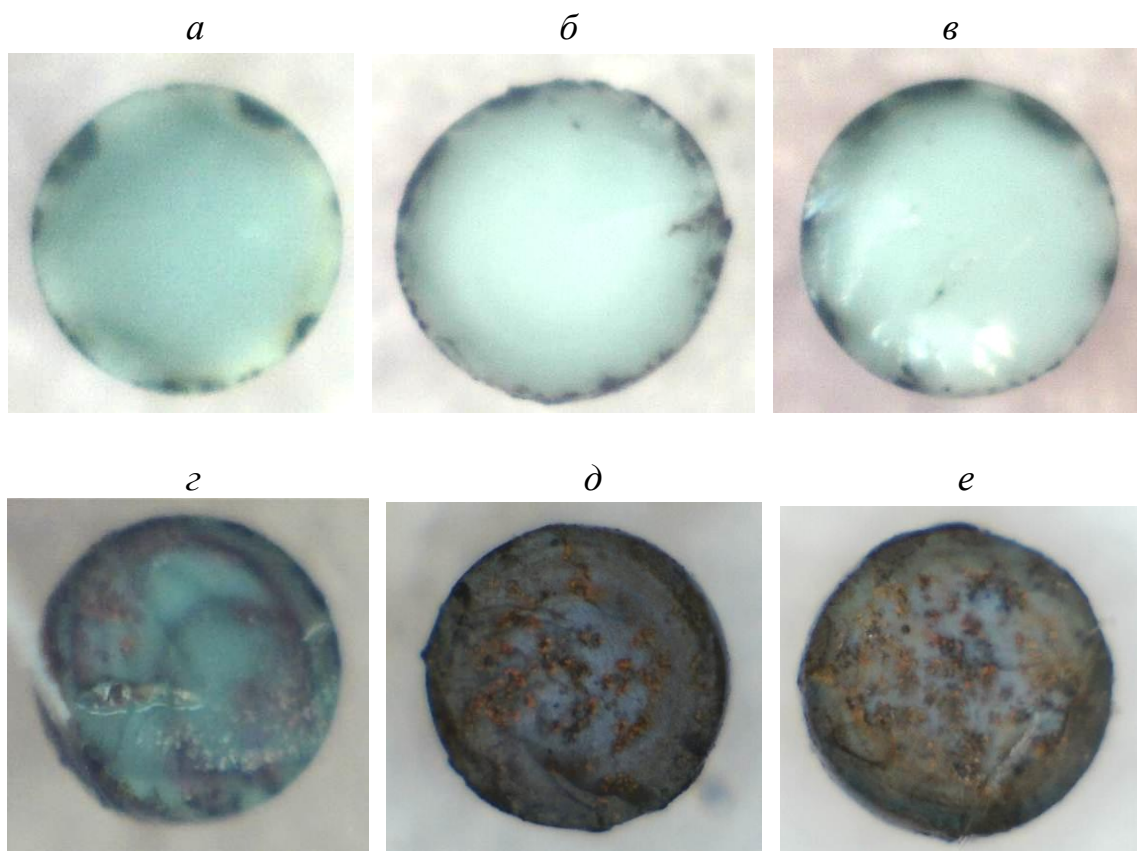


Рис. 4.18. Фотографии срезов гранул нанокompозита, взятых из средней части зернистого слоя после окончания динамического эксперимента:

а – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 0.9 \text{ мЭкВ/см}^3$ (1 посадка); *б* – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 1.6 \text{ мЭкВ/см}^3$ (2 посадки);

в – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 2.4 \text{ мЭкВ/см}^3$ (3 посадки); *г* – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 4.0 \text{ мЭкВ/см}^3$ (5 посадок);

д – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.6 \text{ мЭкВ/см}^3$ (7 посадок); *е* – $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 9.4 \text{ мЭкВ/см}^3$ (10 посадок).

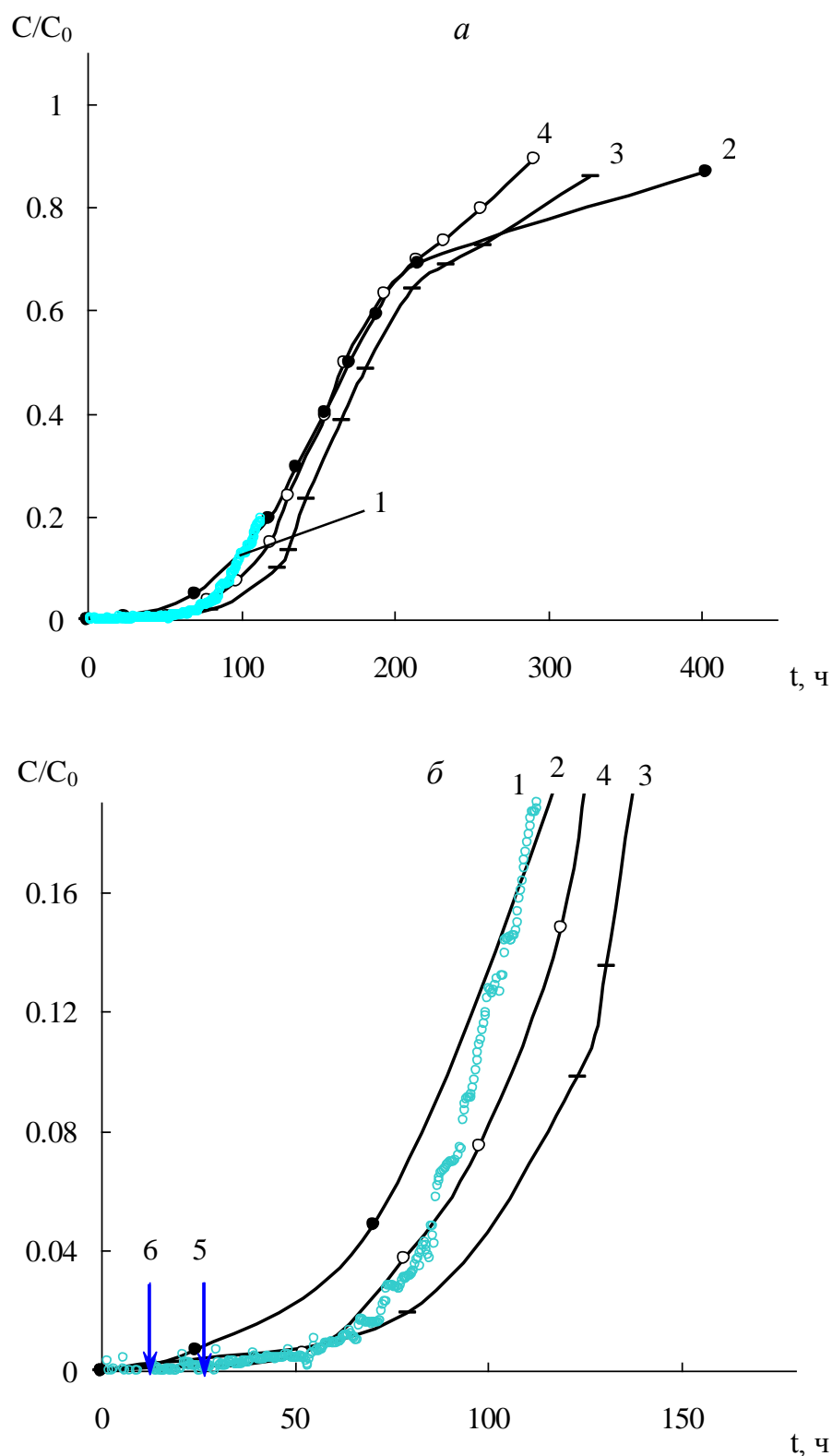


Рис. 4.19. Полные выходные кривые (а) и начальный участок (б) кривых восстановительной сорбции кислорода из воды нанокompозитами $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$ (1) с ёмкостью $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 9.4$ мэкв/см³ и ЭИ-21 [156] (2) – (4) с ёмкостью $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 10$ мэкв/см³. Скорость протока u , м/ч: 1, 2 – 20, 3 – 15, 4 – 10. Стрелками 5 и 6 указано время проскока ($C/C_0 = 0.001$) для кривых 1 и 2 соответственно.

кинетическим показателям превосходят редокситы, синтезированные промышленным путём.

4.4. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в кислородсодержащей системе

Исследуемая система, являясь открытой с неизменно присутствующим в ней кислородом в качестве активного коррозионного агента, подвержена сложной физико-химической эволюции. Процесс взаимодействия компонентов этой системы с молекулами кислорода из внешней водной среды включает последовательные и параллельные стадии массо- и зарядопереноса, фазообразования. Доминирующая роль принадлежит ионообменной матрице, которая служит одним из источников исходных веществ для реакции и стоком для ее продуктов и обеспечивает наиболее быстрые ионообменные стадии. Другие стадии, протекающие с образованием твердофазных продуктов окисления, являются замедленными.

Находясь изначально в неравновесном состоянии в условиях постоянного присутствия кислорода, система нанокompозит-ионообменник преобразуется во времени в состояние с иной пространственной структурой (рис. 4.20). Скорость образования отдельных элементов новой структуры (Cu^{2+} , Cu_2O , CuO) различна, а соотношение скоростей отдельных стадий зависит от того, представляет ли собой металлический наполнитель индивидуальные частицы или объединен в электронно-связанный коллектив. Переход от индивидуальных к коллективным взаимодействиям непрерывен и полностью реализуется после достижения порога перколяции, для которого характерны предельные скорости процесса. К моменту появления бесконечного кластера достигается максимум развития площади поверхности и дефектности структуры, образованной отдельными агрегатами.

При низком содержании металла (1 мэкв/см^3) нанокompозит окисляется как совокупность изолированных частиц, скорость процесса определяется доставкой молекул кислорода к отдельной частице, у поверхности которой

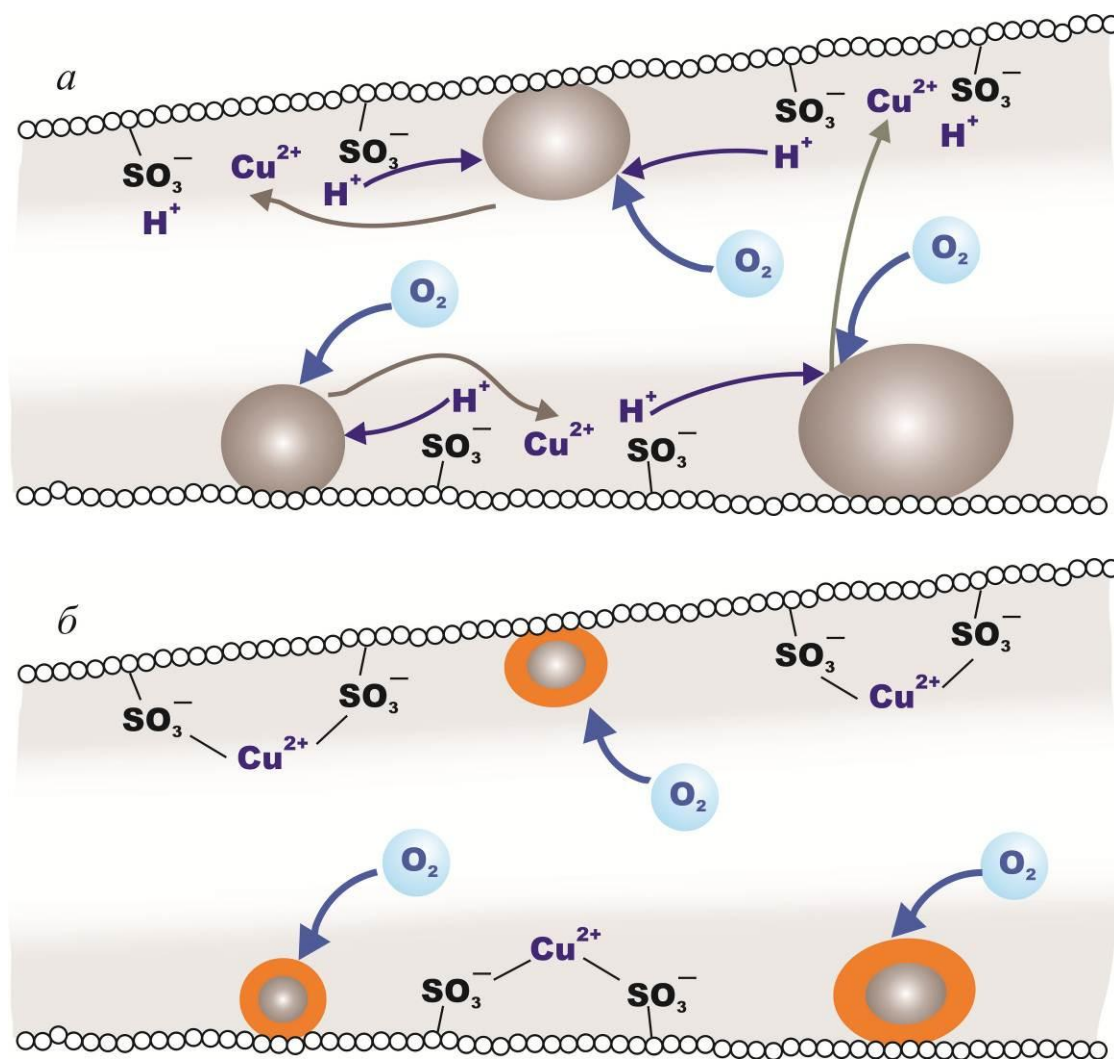


Рис. 4.20. Схематическое изображение химических процессов в поре с участием молекул кислорода, наночастиц меди и противоионов H^+ : *a* – растворение поверхности наночастиц, *б* – образование оксидного слоя на поверхности наночастиц после истощения ионов H^+ .

происходит разряд атомов металла (рис. 4.21*a*). В случае высокоёмкого электропроводящего материала ($5-10 \text{ мэкв/см}^3$) на начальном этапе окисления НК, скорее всего, функционирует как коррозионный элемент: анодный процесс заключается в относительно равномерной ионизации металла по всему зерну с переходом ионов на ионогенные группы, а катодный – в восстановлении кислорода поверхностью зерна (рис. 4.21*б*). Возросшая плотность и проводимость частиц приводит к локализации редокс-реакции между кислородом и частицами в приповерхностном слое, что видно из сокращения толщины окисленной части зерна (рис. 4.10). Процесс вытесняется к поверхности, где становится существенным вклад внешнедиффузионной стадии [152].

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

Развиваемые представления имеют значение не только в отношении наночастиц химически активных металлов, но и наночастиц благородных металлов, например, в решении вопросов обескислороживания, коррозионной устойчивости благородных металлов в топливных элементах, в каталитических и электрокаталитических реакциях [216].

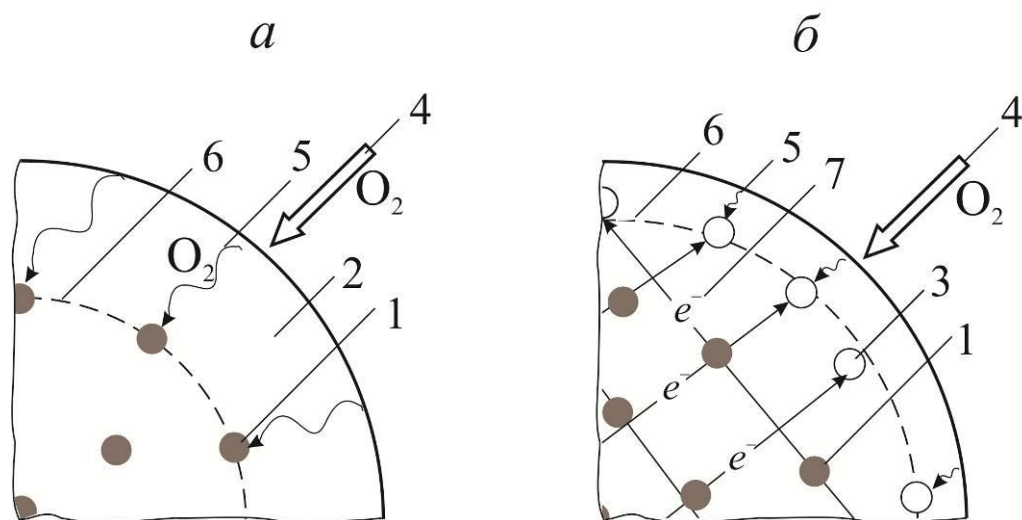


Рис. 4.21. Схема пространственной структуры НК при окислении частиц металла с увеличением емкости по металлу ε , мэкв/см³: *a* – 1, *б* – ≥ 5 . Емкость по противоионам водорода 1.1 мэкв/см³. Обозначения: 1 – частицы металла, 2 – продукты окисления Cu^{2+} , 3 – оксиды Cu_2O , CuO , 4 – внешняя диффузия кислорода, 5 – внутренняя диффузия кислорода по порам, 6 – движущаяся граница редокс-реакции, 7 – электроны.

4.5. Выводы

1. По увеличению скорости восстановления кислорода единичным зерном и степени редокс-сорбции кислорода на зернистом слое металлы в НК располагаются в ряд $Ag < Bi < Ni < Cu$. Скорость процесса на высокоактивных металлах приближается к предельному значению, что свидетельствует в пользу перехода от кинетического и смешанного контроля к внутридиффузионному. Время проскока кислорода существенным образом возрастает с увеличением константы скорости редокс-реакции кислорода с частицами металла и при переходе в область внутридиффузионного контроля.

2. Установлено, что по мере повышения содержания металла в полимере количество восстановленного кислорода единичным зерном растёт и достигает предельных значений. При определенном содержании металла ионизация индивидуальных частиц с образованием противоионов металла сменяется окислением коллектива частиц с образованием слоев оксидных продуктов. Смена механизма происходит у порога перколяции электронной проводимости нанокомпозита и определяет максимальную скорость поглощенного кислорода в единицу времени.

3. Динамические выходные кривые редокс-сорбции кислорода, растворенного в воде, зернистым слоем нанокомпозита медь-ионообменник с различным содержанием меди показывают, что вплоть до пяти посадок наблюдаются острый фронт выходной кривой и увеличение времени проскока кислорода в фильтрат. Зависимость времени проскока от емкости НК по металлу обнаруживает экстремальный характер, максимум которой приходится на момент образования единого перколяционного кластера.

4. На основании выявленного предела в кинетических и динамических показателях НК можно заключить, что материалы с ёмкостью по меди ~ 5 мэкв/см³ наиболее эффективны для глубокого удаления кислорода из воды.

Глава 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Важными направлениями практического использования металл-ионообменных нанокompозитов в качестве сорбентов и редокс-сорбентов являются поглощение растворенного в жидкостях кислорода, а также извлечение и накопление тяжелых металлов из растворов. При этом сорбционное концентрирование ионов металлов представляет собой способ получения нанокompозитов, обогащенных по металлическому компоненту и одновременно подходящих для решения последующих прикладных задач.

5.1. Расчет параметров глубокого обескислороживания воды нанокompозитами металл-ионообменник

Используя математическую модель [154] спрогнозируем целесообразность и эффективность использования колоночных редокс-реакторов с нанокompозитным наполнителем в открытых и замкнутых водных контурах. Численное решение проводилось конечно-разностным методом, разностная схема приведена в [154].

Ниже приведены результаты расчета, выполненного с целью теоретического подтверждения выбора скорости потока воды, для обескислороживающей воду установки, предполагаемой для практической реализации. Исходные параметры приведены в табл. 5.1. Результаты теоретического расчета динамики обескислороживания воды в проточной системе по модели [154] в виде выходных кривых по кислороду для разных скоростей потока воды приведены на рис.5.1. Расчет выполнен для нанокompозита с одной посадкой металла, т.е. с эквивалентным содержанием частиц металла и противоионов водорода.

Из результирующих данных, приведенных также в табл. 5.2, видна закономерная связь времени проскока кислорода в фильтрат и объема обескислороженной до 10 мкг/л воды со скоростью ее потока. Наибольшей скорости при удовлетворительном времени проскока по средним показателям

Таблица 5.1.

Параметры обескислороживающей воду установки с насадкой зернистого слоя нанокompозита медь-ионообменник и процесса редокс-сорбции кислорода

Средний радиус зерен НК R_0 , мм		0.44
Порозность зерна НК ω		0.36
Средний радиус частиц (агрегатов наночастиц) металла r_0 , нм		500
Доля объема, занимаемая зернами НК в колонке, χ		0.57
Высота зернистого слоя НК ℓ , м		0.705
Площадь сечения колонки S , м ²		0.0034
Ионообменная емкость НК по водороду ε_{H^+}	на гранульный объем, мэкв/см ³	1.05
	на насыпной объем, мэкв/см ³	0.60
Емкость по меди ε_{Cu^0}	на гранульный объем, мэкв/см ³	1.12
	на насыпной объем, мэкв/см ³	0.64
Константа скорости реакции кислорода с частицами меди в НК K , м ^{2.5} ·моль ^{-0.5} ·с ⁻¹ [154]		$1.13 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент диффузии кислорода по порам зерна НК D , м ² /с [145]		$5.72 \cdot 10^{-10}$
Концентрация кислорода в воде на входе в зернистый слой C_0 , ммоль/л (мг/л)		0.26 (8.32)

Таблица 5.2.

Характеристики процесса обескислороживания воды в зависимости от скорости протока воды

Скорость протока воды u , м/ч	Время проскока кислорода $t_{\text{проскока}}$, ч	Объем обескислороженной воды V , м ³	Коэффициент использования слоя η , %
10	>20	0.46*	0.7*
15	13.8	0.48	70.5
20	7.1	0.33	48.5
25	3.7	0.21	31.3
30	1.8	0.13	18.5
35	0.7	0.06	8.7

* – пороговая концентрация не достигнута, параметры относятся к 20 ч работы установки.

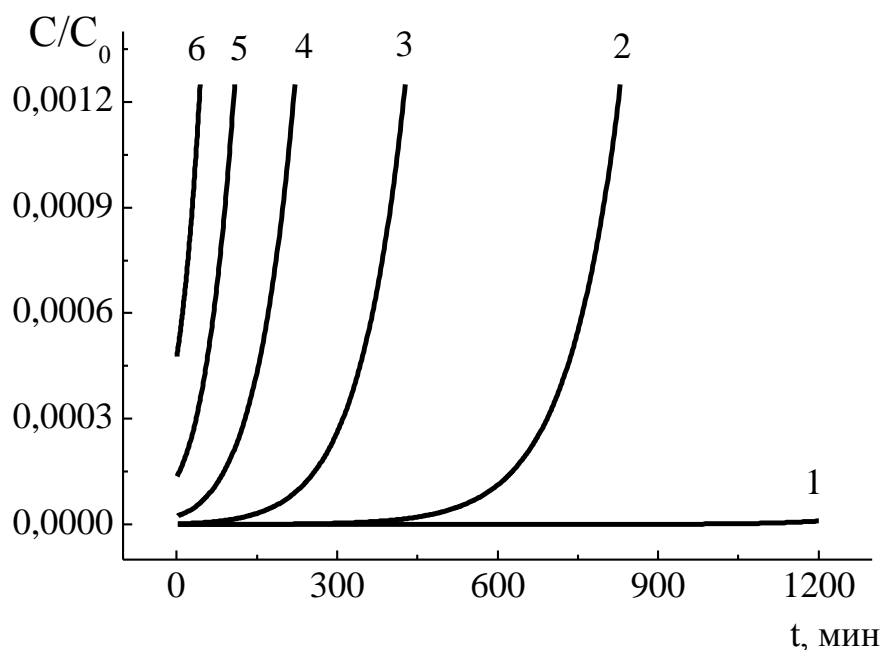


Рис. 5.1. Начальный участок динамических выходных кривых обескислороживания воды зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ в H^+ -ионной форме высотой $\ell = 0.7$ м при различной скорости протока воды u , м/ч: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 35. Расчет проведен до достижения пороговой концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя (10 мкг/л, кривые 2-6) или до 1200 мин пропускания раствора (1).

соответствует значению 20 м/ч, поэтому данная скорость была выбрана для дальнейших исследований на высокоёмком по металлу нанокompозите, позволяющим за счет увеличения содержания металла улучшить характеристики процесса.

В замкнутой системе совокупность фильтров функционирует таким образом, что вода из резервуара объёмом V поступает на вход первого фильтра, а при выходе из последнего фильтра возвращается в резервуар. В итоге, при циклическом обескислороживании воды концентрация кислорода на входе в фильтр изменяется во времени. В таком случае должно соблюдаться следующее условие [178]

$$\frac{\partial C_{0,t}}{\partial t} = \frac{C_{0,t} - C_{\ell,t}}{V} \cdot uS, \quad C_{0,0} = C_0, \quad (5.1)$$

где $C_{0,t}$ – концентрация кислорода в водном резервуаре, полагающаяся одинаковой в каждый момент времени вследствие идеального перемешивания, $C_{\ell,t}$ – концентрация кислорода, поступающего в резервуар, ℓ – высота зернистого слоя НК.

В табл. 5.3 приведены параметры установки и процесса для глубокого обескислороживания воды на зернистом слое медьсодержащего нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ в замкнутой системе ёмкостью 300 л.

Необходимо отметить, что после падения концентрации кислорода в воде до порогового значения обескислороживающий фильтр отключается от водяного контура. И вновь включается, когда в результате подсоса кислорода извне его концентрация повышается от порогового значения 10 мкг/л до некоторого допустимого для обычных производств уровня порядка 30 мкг/л. Основные характеристики этого процесса приведены в табл.5.4.

Из приведенных табл. 5.3 и 5.4 следует, что на зернистом слое медьсодержащего нанокompозита возможно продолжительное обескислороживание воды в замкнутом контуре. Даже в условиях подсоса кислорода глубокое обескислороживание воды может поддерживаться не менее 4 тысяч часов. После чего возможна регенерация.

Таблица 5.3.

Параметры обескислороживающей установки и процесса глубокого обескислороживания воды в замкнутом контуре

Высота зернистого слоя НК ℓ , м		0.705
Площадь сечения колонки S , м ²		0.0034
Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$	на гранульный объем, мэкв/см ³	11.58
	на насыпной объем, мэкв/см ³	6.6
Концентрация кислорода в воде на входе в зернистый слой C_0 , ммоль/л (мг/л)		0.26 (8.32)
Объем водного резервуара V , м ³		0.3
Скорость потока воды u , м/ч		20
Концентрация кислорода в водном контуре в результате подсоса, мкг/л		30
Пороговая (остаточная) концентрация кислорода в водном контуре, мкг/л		10
Время первого цикла обескислороживания воды, ч		29.5
Максимальное количество циклов		1217
Общее время работы фильтра с зернистым слоем НК, ч		5928

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования установки в промышленных целях для получения воды особой чистоты с остаточным содержанием кислорода до 10 мкг/л (10 ppb) в проточных и замкнутых водных системах.

Таблица 5.4.

Характеристики процесса глубокого обескислороживания воды в замкнутой системе

Скорость потока воды через фильтр u , м/ч	Пороговая концентрация кислорода в воде, прошедшей через фильтр, C , мкг/л	Время падения концентрации кислорода в воде до 10 мкг/л $t_{\text{проскока}}$, ч	Объем воды, прошедший через фильтр, м ³	Коэффициент полезного действия фильтра η , %	Общее время работы фильтра с учетом η , t_{η} , ч
20	10	29.5	2.00	70	4159
30	10	19.7	1.97	—	—

5.2. Создание и внедрение установки для глубокого удаления кислорода из воды

Основываясь на представленных выше результатах, для реализации обескислороживающего фильтра был выбран нанокompозит с ёмкостью по меди, соответствующей пяти циклам ионообменного насыщения–восстановления ($\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.4 \text{ мэкв/см}^3$). Разработанный промышленный аппарат устанавливался в контур действующей отопительной системы с целью её защиты от внутренней коррозии за счет практически полного удаления кислорода из теплоносителя.

Принципиальная схема обескислороживающего устройства и его фотография приведены на рис. 5.2 и 5.3. Внешняя отопительная система 1, включающая котел 2, трубопроводы, радиаторы, замыкается на дополнительный контур с установкой. Вода циркулирует с определенной заданной скоростью, контролируемой насосом 4, расходомером 7 и ротаметром 6. С помощью кислородомера 3 проводится мониторинг кислорода. Фильтры 10 и 17 предназначены для механической очистки и представляют собой цилиндр, на который намотан специальный жгут; фильтр 11 – сорбционный и представляет собой цилиндр наполненный сульфоглем в H^+ -ионной форме для удаления органических и неорганических примесей; фильтры 12 и 16 – ионообменные фильтры смешанного действия для обессоливания воды и улавливания возможных примесных ионов меди и шлама; фильтры 13, 14 и 15 с насадкой зернистого нанокompозита медь-ионообменник КУ-23 15/100 предназначены для удаления растворенного в воде кислорода. Фильтры 10–17 представляют собой пластмассовые цилиндры с полым барабаном (сменным картриджем) внутри, заполненные соответствующим фильтрующим материалом. Фильтр 9 грубой очистки с предусмотренной системой обратной промывки удаляет механические частицы загрязнителей.

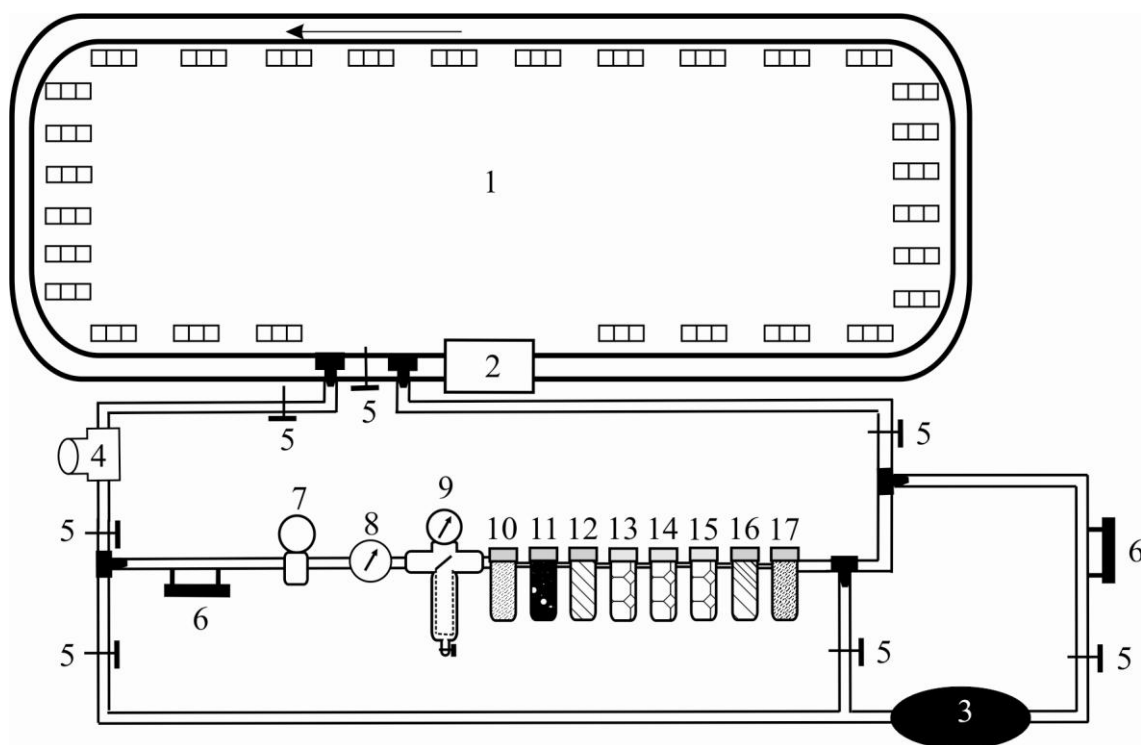


Рис. 5.2. Схема подключения обескислороживающего аппарата: 1 – внешняя замкнутая система, 2 – отопительный котел, 3 – кислородомер, 4 – насос, 5 – регулировочные краны, 6 – ротаметры, 7 – счетчик расхода воды, 8 – термометр, 9 – самоочищающийся механический фильтр с манометром, 10, 17 – механические фильтры тонкой очистки, 11 – сорбционный фильтр (сульфоуголь), 12, 16 – ионообменные фильтры смешанного действия, 13, 14, 15 – фильтры с зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$.



Рис.5.3. Испытательный стенд промышленной установки для глубокого обескислороживания воды.

Установка работает следующим образом. В период простоя отопительной системы подпиточная вода из внешнего источника водоснабжения, содержащая 4,2 мг/л растворенного кислорода, пропускается последовательно через систему фильтров, заполняя далее всю внешнюю систему, с определенной заданной скоростью, на входе и выходе регистрируется содержание кислорода. Вода, подкачиваемая насосом 4, циркулирует до тех пор, пока уровень кислорода не снизится с исходной концентрации до 10 мкг/л, затем с помощью кранов 5 система фильтров отключается. Периодически, при повышении уровня кислорода в результате подсоса до 30 мкг/л, система фильтров вновь включается. Технологические характеристики установки приведены в табл. 5.5, химические показатели качества циркулирующей в системе воды – в табл. 5.6.

Таблица 5.5.

Технологические характеристики обескислороживающей воду установки и её работы в замкнутой отопительной системе

Высота загрузки одного фильтра l , м	0.235
Диаметр одного фильтра, м	0.065
Площадь сечения фильтра S , м ²	0.0034
Объем загрузки в один фильтр, л	0.55
Ионообменная емкость НК по водороду ε_{H^+} на насыпной объём, мэкв/см ³	1.05
Емкость по меди ε_{Cu^0} на насыпной объём, мэкв/см ³	5.4
Концентрация кислорода в подпиточной воде C_0 , мг/л	4.2
Концентрация кислорода в воде при отключении фильтра, мг/л	0.4
Общий объём воды в системе V , м ³	0.56
Скорость потока воды u , м/ч (л/ч)	20 (68)

Таблица 5.6.

Свойства воды отопительной системы

Содержание компонента	Кислород, мкг/л	Железо, мг/л	Окисляемость, мгО ₂ /л	Общая жесткость, ммоль/л	Карбонатная жесткость, ммоль/л	рН
Экспериментальное значение	410-450	0.15	7.3	0.16	1.95	11.3-11.8
Нормы качества сетевой воды [157]	20	0.50	5	1.6	–	8.5-10.5

Проведенные испытания показали (рис. 5.4), что при эксплуатации аппарата в замкнутом контуре в период отключения нагрева содержание растворенного кислорода в воде снижается до ≤ 5 мкг/л и поддерживается на этом уровне. По истечении 65 ч непрерывной работы установки проток воды через фильтры был остановлен, после чего концентрация кислорода в системе постепенно возросла в среднем до 420 мкг/л. Из этого можно заключить, что в период отключения нагрева и простоя воды содержание кислорода в воде увеличивается вследствие его проникновения из внешней среды через места соединений в контуре.

Таким образом, сконструированный аппарат функционирует в периодическом режиме: вводится в действие при повышении концентрации кислорода и отключается при достижении заданного порогового значения, что обеспечивает высокий ресурс обескислороживающего аппарата, коррозионную устойчивость и энергосбережение замкнутого водного контура, в том числе отопительной системы.

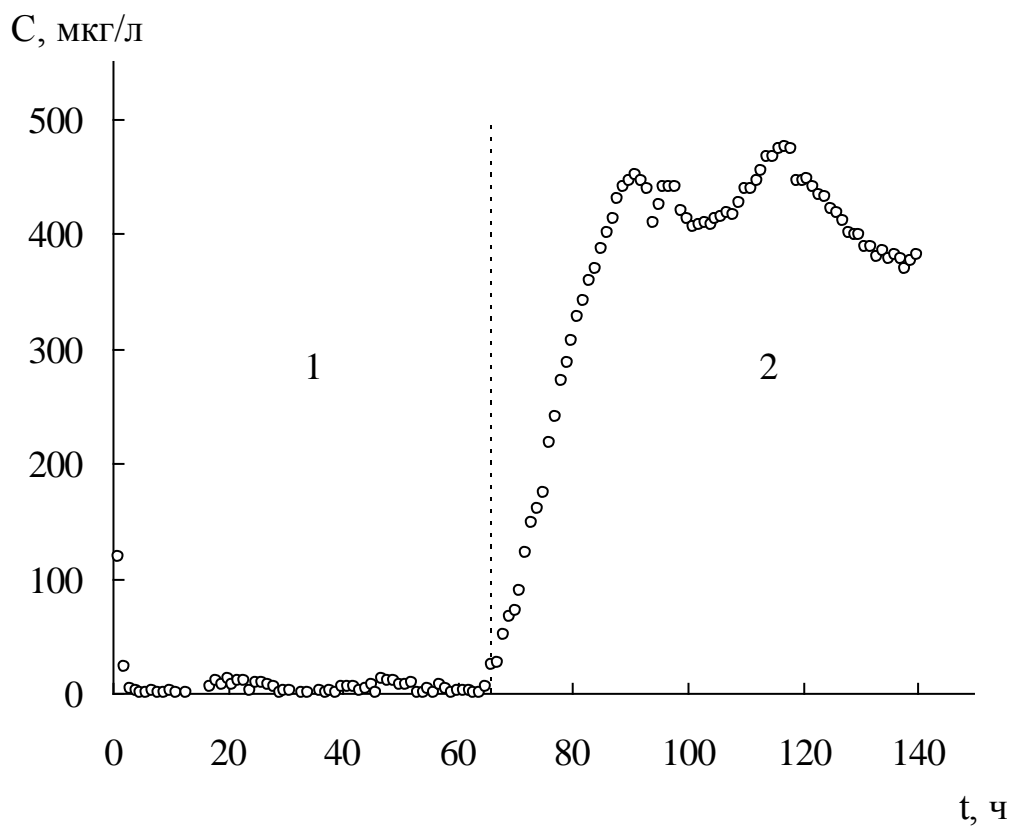


Рис. 5.4. Концентрация кислорода на выходе из обескислороживающего фильтра в замкнутом водном контуре при пропускании воды через фильтры (1) и при отсутствии протока воды (2). Температура воды 25°C .

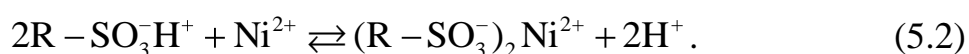
5.3. Химическое концентрирование никеля в ионообменниках

Выделение ионов тяжелых металлов на сорбционных материалах, осуществляемое безреагентным методом за счет процессов сорбции и ионного обмена представляет большой интерес [217–221]. Для выделения компонентов из растворов сложного состава целесообразно использовать сорбенты, способные одновременно к ионному обмену и комплексообразованию, или нескольких сорбентов различной природы совместно [97, 217, 221, 222]. Способность переходных металлов к комплексообразованию позволяет повысить эффективность их сорбции и извлечения из сложных по составу растворов такими ионообменниками [96]. Сорбционное извлечение металлов можно сделать более эффективным, если накапливать металл в порах ионообменников в виде малорастворимого соединения, освобождая тем самым функциональные центры матрицы для нового взаимодействия с ионами металла [54, 55]. Таким способом можно достичь 300% и более превышения ионообменной емкости матрицы за счет концентрирования металла в виде дисперсного металлического осадка [55].

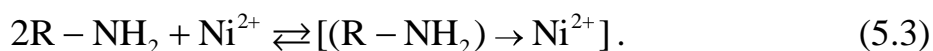
Рассмотрим физико-химические закономерности сорбции ионов никеля и их накопления в виде дисперсного осадка представителями различных классов ионообменников и активных углей из раствора хлорида никеля и электролита химического никелирования.

Первоначально исследовали сорбционную способность всех исследуемых ионообменных матриц (анионо-, катионообменники, амфолит) и углей, характеристики которых даны в табл. 2.1–2.3, в отношении ионов никеля в статических условиях. С этой целью проводили последовательные циклы насыщения матриц ионами никеля из 0.125 М раствора хлорида никеля и их осаждение в виде гидроксида никеля.

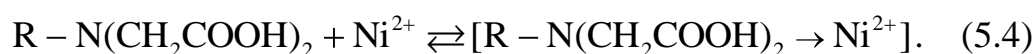
При насыщении ионами никеля сильноокислотных сульфокатионообменников КУ-23-15/100 и КУ-2-8 происходит ионный обмен



В аминосодержащем анионообменнике Purolite A109 ионы никеля координационно связываются с аминогруппами матрицы, образуя комплексы за счет неподеленной электронной пары атома азота [184]

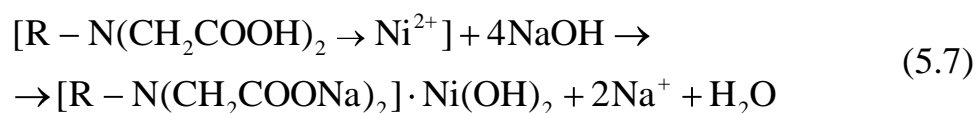
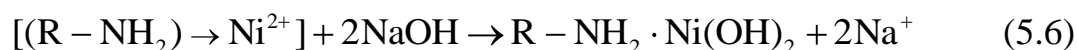
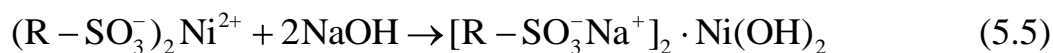


Иминодиацетатный амфолит Purolite D24002 участвует в реакциях комплексообразования с ионами никеля не только за счет электронной пары третичного азота, но и электронной пары атома кислорода карбоксильных групп, поскольку карбоксильные группы являются слабодиссоциированными [184]. В результате формируются хелатные комплексы

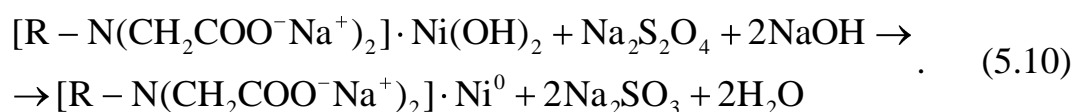
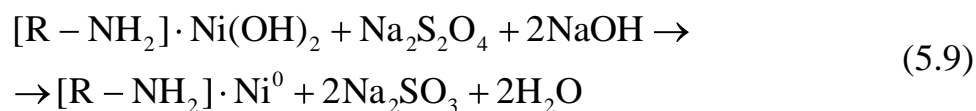
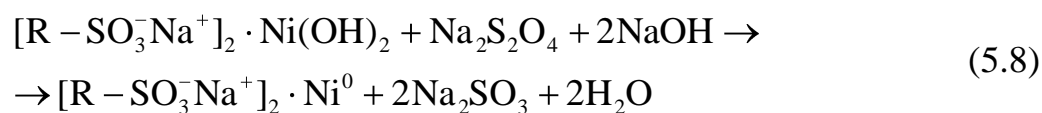


Угли сорбируют ионы никеля вследствие наличия небольшого количества сульфо-, карбоксильных и фенольных групп [40].

После ионообменного насыщения матриц и отмывки их от необменно поглощенного электролита проводили осаждение ионов никеля в виде гидроксида по схеме



После трехкратного проведения реакций (5.2)-(5.7) весь сорбированный в виде гидроксида металл восстанавливали дитионитом натрия



Из сравнения данных о степени сорбции ионов никеля после каждого цикла насыщения-осаждения, представленных в табл. 5.7, можно судить о сорбционной способности исследуемых материалов. Количество ионов никеля, поглощенных в каждом цикле одним и тем же сорбентом, различаются незначительно. Из рис. 5.5 видно, что в результате трехкратного статического насыщения и осаждения ионов никеля в матрицах получаются композиты со значительной долей металлического никеля (или его гидроксида).

Таблица 5.7

Концентрация сорбированных из 0.125 М раствора NiCl_2 ионов никеля (\bar{c}_N , мэкв/см³) в зависимости от номера N цикла ионообменного насыщения – химического осаждения

Марка сорбента	Purolite D24002	Purolite A109	КУ-23-15/100	КУ-2-8	СКС-3	БАУ
\bar{c}_1	0.87	0.27	0.64	0.92	0.37	0.25
\bar{c}_2	0.85	0.37	0.62	0.77	0.47	0.35
\bar{c}_3	0.87	0.38	0.60	0.75	0.53	0.38

Для аминоксодержащего анионообменника Purolite A109 очевидна невысокая сорбционная способность. Наибольшая сорбционная способность присуща ионообменникам хелатообразующего типа Purolite D24002, сульфокатионообменникам КУ-23-15/100 и КУ-2-8. Среди исследованных углей максимальной сорбционной способностью в отношении ионов никеля обладает БАУ.

Сорбция ионов никеля из электролита химического никелирования исследовалась на ионообменниках Purolite D24002, КУ-23-15/100 и КУ-2-8. Ионы никеля в таком электролите существуют преимущественно в виде глицинатных комплексов разного состава $[\text{NiGly}]^+$, $[\text{NiGly}_2]^0$, $[\text{NiGly}_3]^-$, что существенно осложняет сорбцию и накопление никеля. Состав комплексов, который следует из распределительной диаграммы (рис. 5.6), зависит от pH раствора [223]. Значение pH исследуемого электролита химического

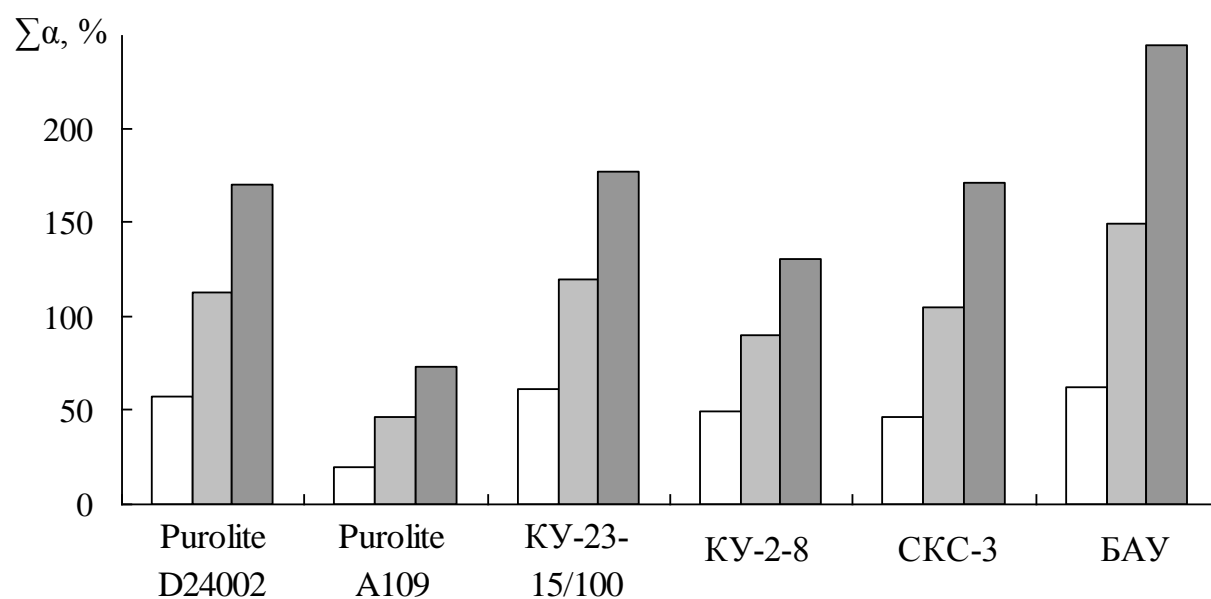


Рис. 5.5. Суммарная степень сорбции никеля из 0.125 М раствора хлорида никеля сорбентами в зависимости от номера цикла осаждения, рассчитанная по уравнению (2.1). Осадитель – гидроксид натрия.

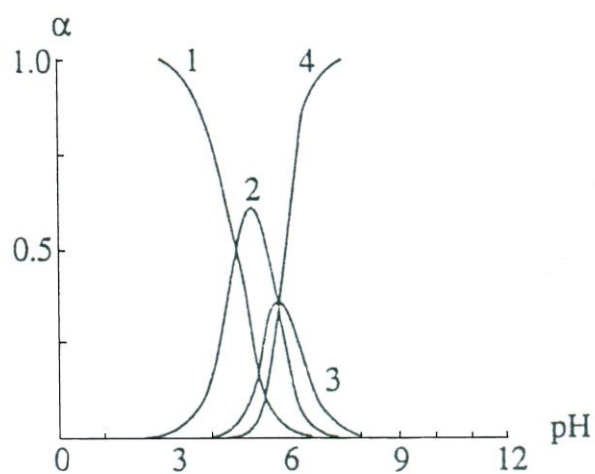
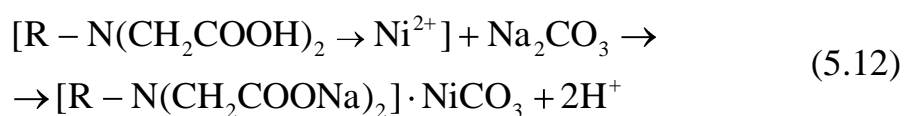
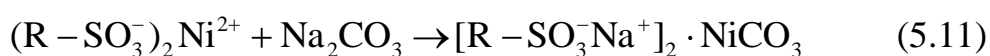


Рис. 5.6. Распределительная диаграмма для системы $\text{NiCl}_2\text{-HGly}$ в водном растворе: 1 – Ni^{2+} ; 2 – $[\text{NiGly}]^+$; 3 – $[\text{NiGly}_2]^0$; 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$ [223].

никелирования равно 6, поэтому в системе преимущественно находятся комплексы $[\text{NiGly}_3]^-$ и $[\text{NiGly}_2]^0$, в меньшем количестве – $[\text{NiGly}]^+$, доля ионов Ni^{2+} очень мала. В то же время наличие в ионообменниках ионов H^+ может приводить к смещению равновесия комплексообразования между ионами никеля и аминокислотой в сторону ионов Ni^{2+} .

Осаждение никеля после каждого цикла ионообменного насыщения проводили в виде трех малорастворимых соединений: гидроксида никеля, карбоната никеля и металлического никеля. Карбонат никеля получался при взаимодействии ионообменных матриц в Ni^{2+} -форме с карбонатом натрия.



Результаты двух циклов насыщения и осаждения ионов никеля в виде различных соединений приведены на рис. 5.7.

В процессе сорбции исследуемыми матрицами могут извлекаться преимущественно ионы Ni^{2+} и положительно заряженные комплексные ионы. В результате образуются новые комплексные соединения с участием глицина, как это было показано на примере хелатообразующих анионообменников АНКБ в [224]. Отрицательно заряженные комплексы никеля с глицином являются коионами по отношению к исследуемым матрицам и вытесняются во внешний раствор. Вследствие этих причин степень сорбции никеля из электролита химического никелирования в первом цикле ионообменного насыщения – химического осаждения снижается в 2-3 раза в сравнении с раствором хлорида никеля (табл. 5.7 и 5.8).

Во втором цикле сорбция ионов никеля из раствора химического никелирования практически не происходит. Это, вероятно, связано как с накоплением глицина в ионообменниках в ходе первого цикла осаждения, так и с изменением pH внутри зерна сорбентов. В процессах (5.5), (5.7) и (5.11), (5.12) ионообменники переходят в Na^+ -форму, pH внутри зерна

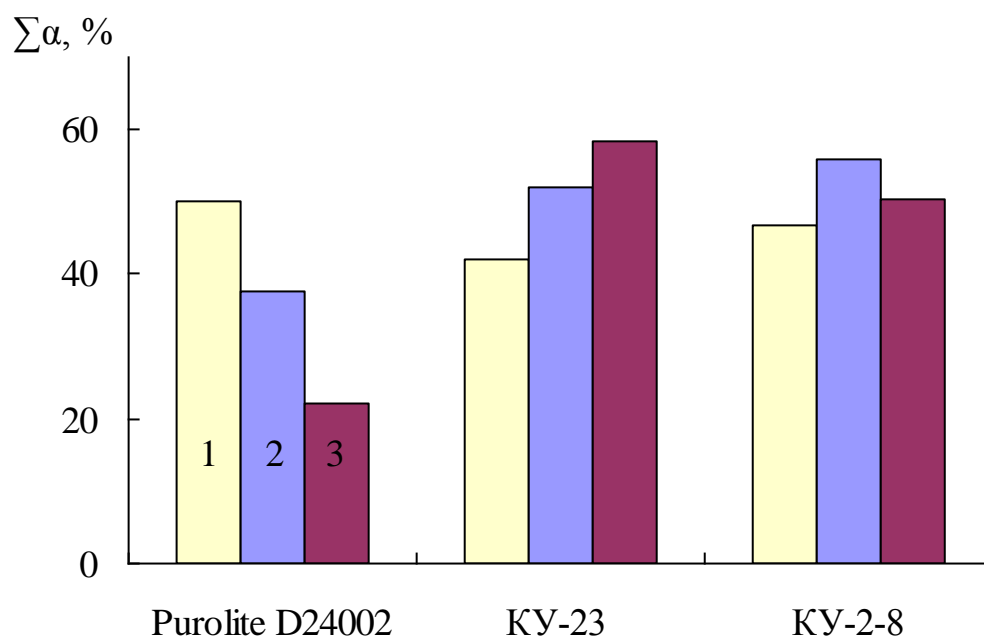


Рис. 5.7. Суммарная степень накопления гидроксида никеля (1), карбоната никеля (2) и металлического никеля (3) в двух циклах насыщения-осаждения из электролита химического никелирования.

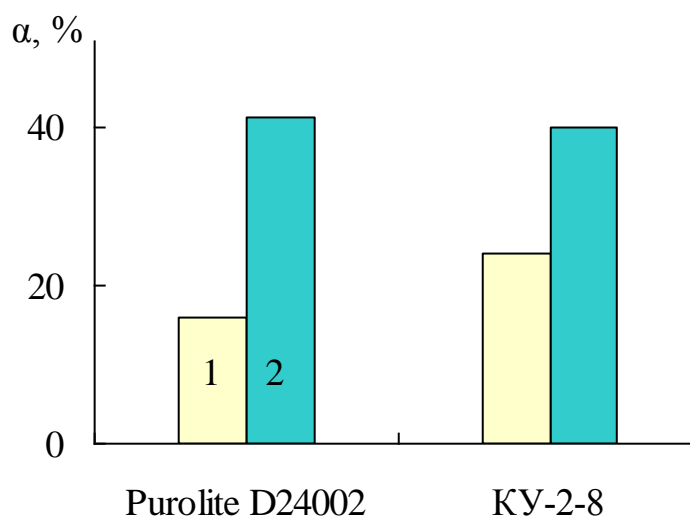


Рис. 5.8. Степень сорбции никеля ионообменниками из электролита химического никелирования с pH 6 (1) и pH 3 (2) в одном цикле химического осаждения.

возрастает, вследствие чего преобладающей формой становится отрицательно заряженный комплекс никеля с глицином $[\text{NiGly}_3]^-$.

Таблица 5.8

Концентрация сорбированных из электролита химического никелирования ионов никеля (\bar{c}_N , мэкв/см³) в зависимости от природы труднорастворимого осадка и номера цикла ионообменное насыщение – химическое осаждение

Осаждаемое соединение	Номер цикла	Purolite D24002	КУ-23-15/100	КУ-2-8
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1	0.38	0.22	0.42
	2	0	0	0.05
NiCO_3	1	0.27	0.27	0.50
	2	0.08	0	0.03
Ni^0	1	0.10	0.27	0.43
	2	0.13	0.07	0.08

Об определяющей роли pH раствора в сорбции ионов никеля из электролита химического никелирования свидетельствуют данные рис. 5.8. Видно, что в кислых средах наблюдается возрастание степени сорбции практически в два раза за счет увеличения доли положительно заряженных частиц $[\text{NiGly}]^+$ и Ni^{2+} в растворе.

Таким образом, ионообменное насыщение и осаждение ионов никеля в виде труднорастворимых соединений в матрицах ионообменников различной природы и активных углей позволяет эффективно (с превышением ионообменной емкости на 170-250%) извлекать и накапливать ионы никеля из растворов. Сорбционное концентрирование ионов никеля из электролитов химического никелирования существенно осложняется наличием в растворах никеля в виде отрицательно заряженных комплексов с глицином. Изменение pH среды в ходе химического осаждения никеля из комплексов с глицином в ионообменники приводит к снижению степени сорбции никеля из электролита химического никелирования. Уменьшение pH раствора позволяет двукратно повысить степень сорбции.

5.4. Выводы

1. На основании расчетов показана эффективность использования медьсодержащих нанокompозитов для длительного и глубокого (до 10 мкг/л (10 ppb)) обескислороживания воды в проточных и замкнутых водных системах. В замкнутом контуре на зернистом слое НК высотой ~0,7 м с выбранной емкостью по меди ~ 5 мэкв/см³ обескислороживание воды может поддерживаться не менее 4 тысяч часов.

2. Сконструировано устройство для глубокого обескислороживания воды, защищенное патентом и введенное в эксплуатацию в замкнутой системе теплоснабжения. Аппарат функционирует в периодическом режиме: вводится в действие при повышении концентрации кислорода и отключается при достижении заданного порогового значения.

3. Сорбция ионов никеля из раствора хлорида никеля наиболее эффективно происходит макропористыми хелатобразующим ионообменником Purolite D24002 и сульфокатионообменником КУ-23 15/100. После трех циклов химического осаждения никеля его количество на 170–250% превышает ионообменную емкость сорбентов. В электролите химического никелирования никель находится преимущественно в виде отрицательно заряженных и нейтральных комплексов с глицином, которые не могут связываться с исследуемыми матрицами, в связи с чем процесс сорбции целесообразно проводить при пониженном значении рН раствора.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На свойства и структуру поверхности наночастиц металла, формирующихся в ионообменнике, существенное влияние оказывает природа прекурсора, в частности, галогенидов серебра, способных приобретать отрицательный заряд за счет адсорбции избытка галогенид-анионов на их поверхности, что сдерживает их коагуляцию и повышает агрегативную устойчивость. В результате в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ уменьшается степень полноты последующего восстановления прекурсора до наночастиц серебра и степень полноты реакции с кислородом.

2. В результате многократного чередования циклов химического осаждения меди в полимерную матрицу получен спектр нанокomпозитов с различным содержанием металла. В среднем по данным ПЭМ и РФА размеры кристаллитов меди лежат в пределах 4–7 нм и от 30 до 50 нм соответственно, что свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в наблюдаемые микроскопически агломераты. До пятого цикла осаждения меди преобладает образование новых агрегатов над укрупнением существующих. Начиная с шестой посадки металла, напротив, срастание и укрупнение имеющихся частиц преобладает над образованием новых, что, вероятно, связано с возникновением единого перколяционного кластера.

3. По увеличению скорости восстановления кислорода единичным зерном и степени редокс-сорбции кислорода на зернистом слое металлы в НК располагаются в ряд $\text{Ag} < \text{Bi} < \text{Ni} < \text{Cu}$. Время проскока кислорода существенным образом возрастает с увеличением константы скорости редокс-реакции кислорода с частицами металла и с переходом в область внутридиффузионного контроля, обеспечивающему максимальную скорость процесса.

4. По мере повышения содержания металла в полимере количество восстановленного кислорода единичным зерном растет и достигает предельных значений. При определенном содержании металла ионизация

индивидуальных частиц с образованием противоионов металла сменяется окислением коллектива частиц с образованием слоев оксидных продуктов. Смена механизма происходит у порога перколяции электронной проводимости нанокompозита и определяет максимальную скорость поглощенного кислорода в единицу времени.

5. При редокс-сорбции кислорода, растворенного в воде, зернистым слоем нанокompозита медь-ионообменник зависимость времени проскока кислорода в фильтрат от емкости НК по металлу обнаруживает экстремальный характер, максимум которой приходится на момент образования единого перколяционного кластера. На этом основании можно заключить, что НК материалы с ёмкостью по меди ~ 5 мэкв/см³ наиболее эффективны для глубокого удаления кислорода из воды.

6. На основании расчетов показана эффективность использования медьсодержащих нанокompозитов для длительного и глубокого обескислороживания воды в проточных и замкнутых водных системах. Сконструировано устройство для глубокого обескислороживания воды, защищенное патентом и введенное в эксплуатацию в замкнутой системе теплоснабжения.

7. Многократное осаждение ионов никеля в виде труднорастворимых соединений в матрицах ионообменников позволяет эффективно с превышением ионообменной емкости на 170–250% извлекать и накапливать никель из водных растворов хлорида никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Сапек I. Nanocomposite structures and dispersions / I. Сапек – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 301 p.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
4. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд – М.: Химия, 2000. – 672 с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. / Г.Б. Сергеев – М.: КДУ, 2007. – 336 с.
6. Вигдорович В.И. К термодинамике наноструктурированных материалов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 415-421.
7. Магомедов М.Н. О поверхностной энергии нанокристалла / М.Н. Магомедов // Журн. физич. химии. – 2005. – Т. 79, № 5. – С. 829-838.
8. Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход / А.И. Русанов // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L, № 2. С. 145-151.
9. Plieth W.J. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in surface enhanced raman scattering / W.J. Plieth // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – P. 3166-3170.
10. Кравченко Т.А. Наноконпозиты металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.]. – М.: Наука, 2009. – 391 с.
11. Jana N.R. Growing small metal particle as redox catalyst / N.R. Jana, T. Pal // Res. Comm. Curr. Sci. – 1998. – V. 75, № 2. – P. 145-149.
12. Бронштейн Л.М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 542-557.

13. Серебрякова Н. В. Формирование бимодального ансамбля наночастиц серебра в растворах полимеров / Н.В. Серебрякова, О.Я. Урюпина, В.И. Ролдугин // Коллоид. журн. – 2005. – Т. 67, № 1. – С. 87-93.
14. Закономерности формирования частиц высокодисперсного никеля в пористых полимерных матрицах / С.В. Стаханова [и др.] // Высокомолекуляр. соед. – 1997. – Т.39, №2. – С. 312-317.
15. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества / И.В. Мелихов – М.: Бином, 2006. – 315 с.
16. 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.
17. Directed self-assembly of nanoparticles / M. Grzelczak et al. // ACS Nano. – 2010. – V. 4, № 7. – P. 3591–3605.
18. Rao C.N.R. Physical and chemical properties of nano-sized metal particles / Metal-Polymer Nanocomposites / C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas. – Edit. L. Nicolais, G. Carotenuto. – N.J.: Wiley-Interscience, 2005. P. 1-36.
19. Synthesis of positively charged silver nanoparticles via photoreduction of AgNO₃ in branched polyethyleneimine/HEPES solutions / S. Tan et al. // Langmuir. – 2007. – V. 23. – P. 9836-9843.
20. Anderson J.A. Supported Metals in Catalysis / J.A. Anderson, M.F. Garcia – Singapore: Imperial College Press, 2012. – 566 p.
21. Бухтияров В.И. Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура – активность для гетерогенных катализаторов / В.И. Бухтияров // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 6. – С. 596-627.
22. Kralik M. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers / M. Kralik, A. Biffis // J. Mol. Catal. A. – 2001. – V. 177. – P. 113-138.

23. Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии / Матвеева В.Г. [и др.] // Катализ в промышленности. – 2011. – № 3. – С. 51-63.
24. Gold stabilized by nanostructured ceria supports: Nature of the active sites and catalytic performance / Y. Guan et al. // Top. Catal. – 2011. – V. 54, № 5-7. – P. 424-438.
25. Машковский И.С. Катализаторы с благородными металлами на основе сверхсшитого полистирола для гидрирования ароматических углеводородов / И.С. Машковский // Катализ в промышленности. – 2012. Т. 84, № 7. – С. 1244-1248.
26. Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C и Pd/C катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфинала / А.Л. Тарасов [и др.] // Журн. физич. химии. – 2010. Т. 84, № 7. – С. 1244-1248.
27. Катализ реакций хлоролефинов аллильного строения наноразмерными оксидами железа / Т.Н. Ростовщикова [и др.] // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, №5. – С. 318-324.
28. Подловченко Б.И. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах / Б.И. Подловченко, В.Н. Андреев // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, №10. – С. 950-965.
29. Intermatrix synthesis of polymer-stabilized PGM@Cu core-shell nanoparticles with enhanced electrocatalytic properties / P. Ruiz et al. // React. Funct. Polym. – 2011. – V. 71. – P. 916-924.
30. Venkatesan P. Core-shell bimetallic Au-Pd nanoparticles: Synthesis, structure, optical and catalytic properties / P. Venkatesan, J. Santhanalakshmi // Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – V. 1, № 2. – P. 43-47.
31. Facile fabrication of Ag-Pd bimetallic nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films: Nanoparticle morphology and catalytic activity / J. He et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125, № 36. – P. 11034–11040.

32. Functionalized carbon nanotubes with gold nanoparticles to fabricate a sensor for hydrogen peroxide determination / H. Rajabzade et al. // *E-J. Chem.* – 2012. – V. 9, № 4. – P. 2540-2549.
33. Riley D.J. Electrochemistry in nanoparticle science / D.J. Riley // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* – 2002. – V. 7 – P. 186-192.
34. Григорьев Е.И. ГПП синтез поли-п-ксилен-металл (полупроводник) нанокпозиционных материалов для химических сенсоров / Е.И. Григорьев, С.А. Завьялов, С.Н. Чвалун // *Российские нанотехнологии.* – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 58-70.
35. Chou H.-L. Catalysis in fuel cells and hydrogen production / *New and future developments in catalysis: Batteries, hydrogen storage and fuel cells* / H.-L. Chou, B.-J. Hwang, C.-L. Sun. – Edit. S.L. Suib. – Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 217-270.
36. Размерные эффекты в наноразмерных Pt₃Co/C электрокатализаторах для низкотемпературных топливных элементов / И.Н. Леонтьев [и др.] // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4, № 3-4. – С. 76-81.
37. Разумов В.Ф. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники / В.Ф. Разумов, М.В. Алфимов // *Труды МФТИ.* – 2011. Т. 3, № 4. – С. 22-32.
38. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1962. – 490 с.
39. Mills G.F. Oxygen removal from water by ammine exchange resins / G.F. Mills, B.N. Dickinson // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41, I. 12. – P. 2842-2844.
40. Кожевников А.В. Электроноинообменники. / А.В. Кожевников. – Л.: Химия, 1972. – 128 с.
41. Кассиди Г.Д. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры) / Г.Д. Кассиди, К.А. Кун. – Л.: Химия – 1967. – 272с.
42. Ергожин Е. Е. Редокс-иониты / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. Алма-Ата: Наука, 1983. – 288 с.

43. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта / А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 9-10. – С. 8-18.
44. Nanoscale cavities for nanoparticles in perfluorinated ionomer membranes / H.W. Rollins et al. // *Langmuir*. 2000. – V. 16. – P. 8031-8036.
45. Nanoscale cavities in ionomer membrane for the formation of nanoparticles // Y.-P. Sun et al. // *J. Memb. Sci.* – 2004. – V. 245. – P. 211–217.
46. Беспалов А.В. Получение и электропроводящие свойства модифицированных ионообменных материалов с наноразмерными включениями серебра: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.В. Беспалов. – Краснодар, 2012. – 24 с.
47. Formation of silver nanoparticles in poly(perfluorosulfonic) acid membrane / A. Sachdeva et al. // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 7169-7174.
48. Local conditions influencing in situ formation of different shaped silver nanostructures and subsequent reorganizations in ionomer membrane // S. Patra et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 12026-12037.
49. Morphological changes of gel-type functional polymers after intermatrix synthesis of polymer stabilized silver nanoparticles / J. Bastos-Arrieta et al. // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V. 8: 255.
50. Исследование кинетики процесса восстановления на электроноионообменниках / Г.Г. Чувилева [и др.] // *Окислительно-восстановительные высокомолекулярные соединения*. – Л., 1967. – С. 42-46.
51. Transport properties of nanocomposites Cu⁰·KU-23 and Ag⁰·KU-23 / Kipriyanova E.S. et al. // Book abs. “Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes”, Krasnodar-Tuapse, 7-12 June 2010. – Krasnodar. – 2010. – P. 77-79.
52. Глубокое удаление молекулярного кислорода из воды с использованием нанокompозита металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] // *Вода: экология и химия*. – 2009. – №8. – С.7-12.

53. 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.
54. Вольф И.В. Развитие и новое применение теории и практики создания электроноионообменников / И.В. Вольф, М.А. Синякова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, Вып. 1. – С. 415-421.
55. Селективное выделение и концентрирование дисперсной меди из разбавленных растворов ионов меди и цинка на низкоосновных аминоанионообменниках / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 9. – С. 1689-1694.
56. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications / S. Sarkar et al. // J Nanopart. Res. – 2012. – V. 14: 715.
57. Hybrid ion exchanger supported nanocomposites: Sorption and sensing for environmental applications / S. Sarkar et al. // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 166. – P. 923–931.
58. Sarkar S. The Donnan membrane principle: Opportunities for sustainable engineered processes and materials / S. Sarkar, A.K. SenGupta, P. Prakash // Environ. Sci. Technol. – 2010. – V. 44. – P. 1161–1166.
59. http://www.lewatit.com/ion/en/applications/chem_env/catalysis/index.php?PID=3&subID=98&group=1&segment=248&app=53750
60. Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов / Н.В. Шельдешов [и др.] // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 213-221.
61. Influence of slightly soluble d-metal hydroxides introduced into bipolar membrane by chemical method at its characteristics / O. Shapovalova et al. // Proceedings Int. Conf. “Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes”, Krasnodar-Tuapse, 2-7 June 2013. – Krasnodar. – 2013. – P. 236-238.

62. Influence of heavy metal hydroxides on electrochemical characteristics of bipolar membranes / O. Shapovalova et al. // Proceedings Int. Conf. "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes", Krasnodar-Tuapse, 2-7 June 2013. – Krasnodar. – 2013. – P. 239-241.
63. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах / С.С. Мельников [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1, № 2. – С. 149-156.
64. Chemoselective and re-usable heterogeneous catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide in the liquid phase under non-explosive conditions and in the absence of chemoselectivity enhancers / Burato C. et al. // Appl. Cat. A. – 2009. – V. 358. – P. 224–231.
65. Applications of ion exchangers with silver nanoparticles for oxidation of methanal in water and ethanal in ethanol: effect of molecular oxygen / E. Sakardina et al. // Proceedings Int. Conf. "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes", Krasnodar-Tuapse, 28 May - 2 June 2012. – Krasnodar. – 2012. – P. 195-196.
66. Aerobic oxidation of glucose and 1-phenylethanol over gold nanoparticles directly deposited on ion-exchange resins / T. Ishida et al. // Appl. Cat. A. – 2009. – V. 353. – P. 243–248.
67. Palladium supported on an acidic resin: A unique bifunctional catalyst for the continuous catalytic hydrogenation of organic compounds in supercritical carbon dioxide / Ts. Seki et al. // Adv. Synth. Catal. – 2008. – V. 350. – P. 691 – 705.
68. Immobilization and recovery of Au nanoparticles from anion exchange resin: Resin-bound nanoparticle matrix as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol / S. Praharai et al. // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 9889-9892.
69. Warshawsky A. Zero-valent metal polymer composites. I. Metallized Beads / A. Warshawsky, D.A. Upson // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. – 1989. – V. 27. – P. 2963-2994.

70. Механизм электровосстановления нитрат-ионов на гибридном электроде нанодисперсная медь–мембрана МК-40 / Чайка М.Ю. [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 234-239.
71. Electrochemical and in situ spectroelectrochemical studies of gold nanoparticles immobilized Nafion matrix modified electrode / T. Selvaraju et al. // Bull. Mater. Sci. – 2008. – V. 31, No. 3. – P. 487–494.
72. Nafion stabilized silver nanoparticles modified electrode and its application to Cr(VI) detection / S. Xing et al. // J. Electroanal. Chem. – 2011. – V. 652. – P. 60–65.
73. Silver nanocubes formed on ATP-mediated Nafion film and a visual method for formaldehyde / Q. Zhang et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 16990–16994.
74. Metal catalysis with nanostructured metals supported inside strongly acidic cross-linked polymer frameworks: Influence of reduction conditions of Au^{III}-containing resins on metal nanoclusters formation in macroreticular and gel-type materials / L. Calore et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – V. 391. – P. 114–120.
75. Metal catalysis with nanostructured metals supported on strongly acidic cross-linked polymer frameworks. Part I. The behaviour of M²⁺ ions (M = Ni, Pd, Pt, Cu) supported on Rohm & Haas's resin A70 and Du Pont's SAC-13, towards H₂ in the solid state and NaBH₄ in aqueous medium / L. Calore et al. // React. Funct. Polym. – 2010. – V. 70. – P. 639-646.
76. Nanocomposite polymeric microspheres containing Ni nanoparticles with controlled microstructures / K. Akamatsu et al. // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 3042–3047.
77. Formation of a “hard microemulsion” and its role in controllable synthesis of nanoparticles within a functional polymer matrix / Q. Qian et al. // Langmuir. – 2012. – V. 28. – P. 736–740.
78. Новикова С.А. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра / С.А. Новикова, А.Б.

Ярославцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. Т. 8, № 6. – С. 887-892.

79. Kuhlmann A. New bifunctional catalyst based on Pt containing layered silicate Na-illerite / A. Kuhlmann // *Catal. Today*. – 2004. – V. 97. – P. 303–306.
80. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on SO₃H-functionalized MCF silica: Effect of calcination temperature of mesostructured cellular foam silica / Park S. et al. // *Korean J. Chem. Eng.* – 2011. – V. 28, № 6. – P. 1359-1363.
81. Synthesis and catalytic activity of metal nanoclusters inside functional resins: an endeavour lasting 15 years / B. Corain et al. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. – 2010. – V. 368. – P. 1495–1507.
82. Surface-modified Nafion membrane by trioctylphosphine-stabilized palladium nanoparticles for DMFC applications / A.H. Tian et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2009. – V. 70. – P. 1207–1212.
83. 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.
84. Иванчѳв С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчѳв, С.В. Мякин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79, №2. – С. 117-134.
85. Electrode reactions in Cu–Pt coated ionic polymer actuators / U. Johanson et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2008. – V. 131. – P. 340–346.
86. A highly porous nafion membrane templated from polyoxometalates-based supramolecule composite for ion-exchange polymer-metal composite actuator / D.-J. Guo et al. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 10159–10168.
87. Electro-chemical operation of ionic polymer–metal composites / D. Kim et al. // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – V. 155. – P. 106–113.

88. Incorporation of silver ions into ultrathin titanium phosphate films: In situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity / Q. Wang [et al.] // Chem. Mater. – 2006. – V. 18, №7. – P. 1988-1994.
89. Способ обеззараживания питьевой воды: пат. 2381182 РФ МПК / Золотухина Е.В., Кравченко Т.А., Ферапонтов Н.Б., Гриднева Е.В., Грабович М.Ю.; заявл. от 21.04.08.; опубл. 10.02.10. – 7 с.
90. Bifunctional polymer-metal nanocomposite ion exchange materials / Ion Exchange Technologies / B. Domènech et al. – Edit. A. Kilislioglu. – Rijeka: InTech, 2012. P. 35-72.
91. Process for nickel removal from concentrated aqueous cobaltous sulfate solutions: Pat. 4320099 USA / Babjak J.; Jul. 28, 1980. – 5 p.
92. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
93. Калюжный А.В. Ферроцианидный электронообменник для сорбции палладия / Химия и технология неорганических сорбентов / А.В. Калюжный, С.А. Колесова, В.В. Милютин. – Под ред. В.В. Вольхина [и др.]. – Пермь: Изд-во Пермского политехнического института, 1980. С.108-111.
94. Колобов П.Ю. Сорбция ионов переходных металлов карбоксильным катионитом КБ-2Э / П.Ю Колобов, А.Н. Амелин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т.2, Вып. 5-6. – С. 559-562.
95. Рождественская Л.М. Сорбционные свойства ионообменных материалов различной природы и их влияние на процесс электродеионизационного извлечения ионов никеля (II) / Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков // Мат. Рос. конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса». Туапсе, 19-25 мая 2008 г. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2008. – С. 211-213.

96. Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств: пат. 2125105 РФ / Хазель М.Ю., Петер Л., Зародин Г.С.; заявл. от 06.12.96; опубл. 20.01.96. – 8 с.
97. Способ ионообменной очистки сточных вод от цветных металлов: пат. 2106310 РФ / М.Ю. Хазель, В.П. Малкин; заявл. от 21.01.94; опубл. 10.03.98, Бюл. № 7. – 5 с.
98. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфильд – М. : Химия, 1984. – 240 с.
99. Микроструктура и перенос заряда в тонких пленках на основе нанокмполитов металл-полимер / С.А. Завьялов [и др.] // Журн. физич. химии. – 2006. – Т. 80, № 9. – С. 1650-1655.
100. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов / Т.Н. Ростовщикова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т.2, №1-2. – С.47-60.
101. Смирнов В.В. Катализ иммобилизованными наночастицами / В.В. Смирнов // Труды Пятой сессии Международной школы повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий" / под ред. В.А. Махлина. – М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 1999. – Т. 2. – 265 с.
102. Forster R.J. Nanoparticle–metallopolymer assemblies: charge percolation and redox properties / R.J. Forster, L. Keane // J. Electroanal. Chem. – 2003. – V. 554-555. – P. 345-354.
103. Электровосстановление кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице / М.Ю. Чайка [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1337-1344.
104. Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике / С.В. Пешков [и др.] // Журн. физич. химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1493-1500.

105. Электровосстановление кислорода на саже с адсорбированной пероксидазой или композитом пероксидаза-нафион / В.А. Богдановская [и др.] // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 991-995.
106. Kinetics of O₂ reduction on a Pt electrode covered with a thin film of solid polymer electrolyte / S.K. Zecevic et al. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144, № 9. – P. 2973-2982.
107. Окислительно-восстановительные реакции в нанокompозитах на матрице сульфированного политетрафенилкаликс[4]резорцинарена / Г.Н. Альтшулер [и др.] // Журн. физич. химии. – 2011. – Т. 85, № 4. – С. 743-747.
108. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанокompозитом серебро-сульфокатионообменник КУ-23 различной ионной формы / Е.С. Киприянова [и др.] // Журн. физич. химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1104-1110.
109. Маршаков И.К. Влияние анионов-активаторов на анодное окисление серебра в щелочных средах. I. Чисто-щелочные растворы / И.К. Маршаков, Н.Н. Лесных, Н.М. Тутукина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9, №3. – С. 228—233.
110. Pal T. Nucleophile-induced dissolution of gold and silver in micelle / T. Pal // Res. Comm. Curr. Sci. – 2002. – V. 83, № 5. – P. 627-628.
111. Selvaraju T. Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction / T. Selvaraju, R. Ramaraj // Pramana–Journal of Physics. – 2005. – V. 65, № 4. – P. 713-722.
112. Nyman M.P. A theoretical study of the electrocatalytic oxygen reduction reaction and related reactions on platinum group metals / M.P. Nyman – Ann Arbor: ProQuest, 2007. – 204 p.
113. Ziegelbauer J.M. Fundamental Aspects of Oxygen Reduction Reaction on Non-platinum Electrocatalysts: An Electrochemical and in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study / J.M. Ziegelbauer – Ann Arbor: ProQuest, 2007. – 300 p.

114. Sawyer D.T. Kinetics for oxygen reduction at platinum, palladium and silver electrodes / D.T. Sawyer, R.J. Day // *Electrochim. Acta.* – 1963. – V. 8. – P. 589-594.
115. Damjanovic A. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes / A. Damjanovic, V. Brusic // *Electrochim. Acta.* – 1967. – V. 12. – P. 615-628.
116. Adzik R.R. Configuration and site of O₂ adsorption on the Pt(111) electrode surface / R.R. Adzik, J.X. Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 8988-8993.
117. Shukla A.K. Methanol-resistant oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells / A.K. Shukla, R.K. Raman // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2003. – V. 33. – P. 155-168.
118. Электрокаталитические свойства нанокompозитов на основе электропроводящих полимеров и диоксида титана в процессе восстановления кислорода / Я.И. Курьсь [и др.] // *Электрохимия.* – 2012. – Т. 48, № 11. – С. 1161-1168.
119. Antoine O. RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions / O. Antoine, R. Durand // *J. Appl. Electrochem.* – 2000. – V. 30. – P. 839-844.
120. Antoine O. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion / O. Antoine, Y. Bultet, R. Durand // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 499. – P. 85-94.
121. Яштулов Н.А. Каталитическая активность металлополимерных нанокompозитов палладия в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода / Н.А. Яштулов [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2013. – Т. 54, № 3. – С. 336-339.
122. Nanoparticles of palladium, platinum and silver: Incorporation into perfluoro-sulfonated membrane MF-4SK and ionic Nafion / A. Revina et al. // *Adv. Nanopart.* – 2013. – V. 2. – P. 280-286.

123. Wain A.J. Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy / A.J. Wain // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 92. – P. 383-391.
124. Yang Y. Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution / Y. Yang, Y. Zhou // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V.397. – P. 271-278.
125. Schmuckler G. Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes / G. Schmuckler // *React. Polym.* – 1984. – V. 2, №. 2. – P. 103-110.
126. Nativ M. Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions / M. Nativ, S. Goldstein, G. Schmuckler // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1975. – V. 37, №. 9. – P. 1951-1956.
127. Кравченко Т. А. Кинетика и динамика процессов в редокситах / Т. А. Кравченко, Н. И. Николаев. – М. : Химия, 1982. – 144 с.
128. Streat M. Kinetics of slow diffusing species in ion exchangers / M. Streat // *React. Polym.* – 1984. – V. 2. – P. 79-91.
129. Dahlke T. Continuous removal of copper ions from dilute feed streams using magnetic weak-base anion exchangers in a continuous stirred tank reactor / T. Dahlke et al. // *React. Funct. Polym.* – 2006. – V. 66. – P. 1062-1072.
130. Helfferich F. Ion exchange kinetics / F. Helfferich, Y. Hwang // *Ion exchanger* / ed. by K. Dorfner. – N.Y. : Walter de Gruyter, 1991. – Ch. 6.2 – P. 1276 - 1309.
131. Кравченко Т.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый редоксит - раствор. I. К теории окисления редокс-мембран / Т.А. Кравченко, Л.А. Шинкевич // *Журн. физич. химии.* – 1986. – Т. 60, № 10. – С. 2599-2600.
132. 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.

133. Окислительно-восстановительные процессы в системе твердый реагент-раствор. III. Скорость превращения при различных соотношениях кинетических параметров парциальных процессов / Л.А. Шинкевич [и др.] // Журн. физич. химии. – 1989. – Т. 63, № 8. – С. 2063-2066.
134. Калиничев А.И. Новая кинетическая модель многокомпонентного массопереноса и концентрационные волны в бифункциональной матрице нанокompозитов / А.И. Калиничев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 4. – С. 413-428.
135. Kalinitchev A.I. New model of multicomponent mass transfer kinetics in bifunctional matrix of nanocomposites and results of simulation / I.A. Kalinitchev // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2013. – V. 49, № 6. – P. 627-638.
136. Hwang Y.-L. Generalized model for multispecies ion-exchange kinetics including fast reversible reactions / Y.-L. Hwang, F.G. Helfferich // React. Funct. Polym. – 1987. – V. 5, № 2. – P. 237-253.
137. Твердофазный нанореактор на основе каликс[4]резорцинарина. Гелевая диффузионная кинетика ионного обмена / Альтшулер О.Г. [и др.] // Теор. осн. хим. технол. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 47-53.
138. Яблонский Г.С. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа / Г.С. Яблонский, В.И. Быков, В.И. Елохин – Новосибирск: Наука, 1984. – 224 с.
139. Biffis A. Relationships between physico-chemical properties and catalytic activity of polymer-supported palladium catalysts II. Mathematical model / A. Biffis et al. // Appl. Catal. A. – 1996. – V. 142. – P. 327-346.
140. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
141. Али-заде Р.А. Механизм первой стадии образования наночастиц магнетита, полученных методом химического осаждения / Р.А. Али-заде // Журн. физич. химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1333-1337.

142. Разумов В.Ф. Кинетика бимолекулярной химической реакции в микроэмульсиях и мицеллярных растворах / В.Ф. Разумов, Б.В. Барышников, М.В. Разумова // Докл. Акад. Наук. – 1996. – Т. 348, № 1. – С. 62-65.
143. Михайлов О.В. Ионнообменные процессы в тонкопленочных биополимер-иммобилизованных металлосульфидах / О.В. Михайлов, Р.А. Юсупов – М.: КомКнига, 2007. – 272 с.
144. Математическое описание кинетики редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом размера частиц металла в металлсодержащем электроноионообменнике / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физич. хим. – 2007. – Т. 81, № 2. – С. 320-326.
145. Кинетика восстановительной сорбции молекулярного кислорода нанокompозитами серебро-сульфокатионообменник КУ-23 / С.В. Пешков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 2. – С. 221-232.
146. Распределение частиц по размерам в модели макрокинетики восстановления молекулярного кислорода нанокompозитом металл-ионообменник / С.В. Пешков [и др.] // Журн. физич. хим. – 2011. – Т. 85, № 9. – С. 1735-1741.
147. Ионный обмен и редокс-реакция в нанокompозитах металл-ионообменник / Е.С. Киприянова [и др.] // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, №7. – С. 1245-1250.
148. Киприянова Е.С. Ионный обмен и редокс-реакция в нанокompозитах металл (Cu, Ag)-ионообменник КУ-23/ Е.С. Киприянова, Т.А. Кравченко, Д.В. Конев // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, №8. – С. 1405-1410.
149. Веницианов Е.В. Динамика сорбции из жидких сред / Е.В. Веницианов, Р.Н. Рубинштейн – М.: Наука, 1983. – 240 с.
150. Лейкин Ю.А. Упрощенная модель динамики сорбции с химическим лимитированием / Ю.А. Лейкин Е.А. Кириллов // Журн. физич. химии. – 1996. – Т. 70, № 2. – С. 307-310.

151. Греков С.П. Динамика сорбции на слое сорбента с необратимой реакцией псевдопервого порядка / С.П. Греков, А.Е. Калюсский // Журн. физич. химии. – 1990. – Т. 64, № 9. – С. 2572-2576.
152. Динамика редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его превращения на двух подвижных границах / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физич. химии. – 2005. – Т. 79, № 8. – С. 1486-1493.
153. Kravchenko T.A. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption / T.A. Kravchenko, I.V. Aristov. – Ion Exchange. Edit. D.Muraviev, V.Gorshkov, A.Warshawsky. – N. Y.-Basel: M.Dekker, 2000. – P.691-764.
154. Динамика восстановительной сорбции кислорода зернистым слоем электроноионообменника с различной дисперсностью меди / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физич. хим. – 2009. – Т. 83, № 5 – С. 948-953.
155. Закономерности динамики сорбции молекулярного кислорода медьсодержащим редокситом из водно-этиленгликолевого раствора / Н.В. Соцкая [и др.] // Журн. прикл. хим. – 1990. – Т. 63, № 1. – С. 60-64.
156. Бобринская Г.А. Динамика обескислороживания воды редокситами при диффузионной кинетике / Г.А.Бобринская, Т.А.Кравченко, А.Я.Шаталов // Журн. физ. химии. – 1978. – Т.52. – С.2134.
157. СП 74.13330.2012. Тепловые сети. Свод правил – М., 2012. – 74 с.
158. Способ гидразинной обработки питательной воды: пат. 94017989 РФ МПК C02F5/12 / Галицкий Ю.Я., Шабаров Ю.Ф., Миникаев Х.Ф.; заявл. от 17.05.94. № 94017989/26; опубл. 27.04.96.
159. <http://wssproducts.wilhelmsen.com/marine-chemicals/water-treatment-chemicals/boiler-water-treatment/>
160. Cruz R.S. Oxygen scavengers: An approach on food preservation / Structure and function of food engineering / R.S. Cruz, G.P. Camiloto, A.C. Santos Pires. – Edit. A.A. Eissa. – Rijeka: InTech, 2012. P. 21-42.

161. α -tocopherol-loaded polycaprolactone (PCL) nanoparticles as a heat-activated oxygen scavenger / Y. Byun et al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2011. – V. 59. – P. 1428–1431.
162. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films / Li Xiao-e et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 162. – P. 253–259.
163. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor / W. Shi et al. // *Front. Chem. Eng. China.* – 2009. – V. 3, №1. – P. 107-111.
164. Sihna V. Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: a comparative study / V. Sinha, K. Li // *Desalination.* – 2000. – V. 127, № 2. – P. 155-164.
165. Atkinson C. The performance of palladium doped resin for stator water oxygen control during trials conducted by EDF Energy PLC. / C. Atkinson // *Proceedings of the International Conference on Ion Exchange (IEX 2012), Cambridge, 19-21 September 2012.* – Edit. M. Cox. – UK: Society of Chemical Industry – 2012. – P. 51-52.
166. Catalytic nanoclusters of palladium on the surface of polypropylene hollow fiber membranes: Removal of dissolved oxygen from water / V.V. Volkov et al. – *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects.* Edit. V.M Starov. – Taylor & Francis Group, 2010. – P. 1173-1188.
167. Одноволоконный каталитический мембранный контактор/реактор для удаления растворенного кислорода из воды / И.А. Романова [и др.] // *Мембраны.* – 2007. – № 3(35). – С. 3 – 10.
168. Исследование половолоконных полипропиленовых Pd-содержащих мембран методом динамической десорбционной порометрии / Д.Е. Виткина [и др.] // *Труды МФТИ.* – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 30-35.
169. *Ultraclean Technology Handbook: Volume 1: Ultra-Pure Water* / ed. by Ohmi T. CRC Press, 1993. P. 944.
170. Обухов Д.В. Обескислороживание химически очищенной воды путем каталитического восстановления кислорода с применением

палладиевого катализатора / Д.В. Обухов, А.А. Кудинов, С.К. Зиганшина // Теплоэнергетика. – 2010. – Т. 57, № 7. – С. 70-74.

171. Обескислороживание химически очищенной воды на тепловых электрических станциях / А.А. Кудинов [и др.] // Электрические станции. – 2008. – № 12. – С. 42-45.
172. Simulation of a novel glass reactor for dissolved oxygen removal from water / K. Li et al. // Water Res. – 2000. – V. 34, № 7. – P. 2011-2024.
173. Apparatus and process for deoxygenation of water: Int. Pat. WO 00/64816, Int. Cl. C02F 1/20 / K. Vuorilehto; 2000.
174. Устройство для глубокого обескислороживания воды: пат. 105284U1 RU МПК C02F 1/46 / Полянский Л.Н., Горшков В.С., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А.; заявл. от 19.11.2010; опубл. 10.06.2011.
175. Редокс-сорбция кислорода на послойно катодно-поляризуемом нанокompозите металл-ионообменник / В.С. Горшков // Журн. физич. химии. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 2014-2019.
176. Способ обескислороживания воды: А.с. 1030318 SU C02F 1/28 / Чимитова С.Б., Вревский Б.М.; заявл. от 25.02.1982; опубл. 23.07.1983.
177. Labhe M.G. Sorption of dissolved oxygen from water by an anion exchanger / M.G. Labhe, A.K. Gupta // Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents. – 1984. – V. 2, № 4. – P. 291-300.
178. Применение модели динамики окислительно-восстановительных процессов на сорбентах к анализу процесса восстановления кислорода из воды / Л.А. Шинкевич [и др.] // Теорет. основы хим. технологии. – 1991. – Т. 25. – С. 892-894.
179. Буринский С.В. Научные основы технологии окислительно-восстановительных и ионообменных волокон, материалов на их основе: Дисс.... докт. техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, 2006. – 469 с.

180. Вольф И. В. Подготовка воды для парогенераторов с помощью ионообменников / И.В. Вольф, А.В. Романов, М.А. Синякова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 5. – С. 858-860
181. Вольф И. В. Глубокое обессоливание и обескислороживание воды с помощью ионитов и железогидрозакисного электроноинообменника / И.В. Вольф, А.В. Романов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006 – Т. 6, Вып. 6, Ч. 4. – С. 1318-1326.
182. Иониты: каталог: разработчик и изготовитель Отд-ние НИИЭТ хим. – Черкассы, 1980. – 32 с.
183. <http://purolite.com/default.aspx?RelId=606294&ccptid=1394&productid=181>
184. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова – М.: Химия, 1980. – 336 с.
185. Тарковская И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская – Киев: Наукова думка, 1981. – 200с.
186. Структурно-сорбционные характеристики новых синтетических углей марки СКС / В.В. Стрелко [и др.] // Укр. Хим. Журн. – 1984. – Т.50, Вып.5. – С.1156-1162.
187. Колышкин Д.А. Активированные угли. Справочник / Д.А. Колышкин, К.К. Михайлова – Л.: Химия, 1972. – С. 56.
188. Селеменев В.Ф. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев [и др.] – Воронеж: Изд-во Воронеж. Госуниверситета, 2004. – С.14-17.
189. Восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды нанодисперсными металлами в ионообменной матрице / Л.Н. Полянский [и др.] // Журн. физич. химии. – 2012. – Т.86, №4. – С. 728-735.
190. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра. / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан – М.: Наука, 1975. – 264 с.
191. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь / В.Н. Подчайнова В.Н., Л.Н. Симонова. – Под ред. И.В. Пятницкого – М.: Наука, 1990. – 279 с.

192. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под общ. ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
193. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина – М.: Наука, 1966. – 203 с.
194. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов / Л.М. Плясова – Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 2010. – 58 с.
195. Миркин А.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / А.И. Миркин – М.: Физматгиз, 1961. – 864с.
196. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц, Т. 4. – М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1995. – С. 323.
197. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц, Т. 3. – М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. – С. 7.
198. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М.Дж. Гориндж. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 320 с.
199. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
200. Кольнер В.Д. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов / В.Д. Кольнер, А.Г. Зильберман – М.: Metallurgia, 1981. – 216 с.
201. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физич. химии. – 2006. – Т.80, №8. – С.1486-1492.
202. <http://www.alfabassens.ru/download/doc/akpm01.pdf>
203. Справочник химика / Под ред Б.П. Никольского. 2-е изд. перераб. и доп., Т.3. – М., Л.: Химия, 1964. – 1005 с.
204. Худякова С.Н. Кинетика набухания геля сшитого поливинилового спирта в процессе синтеза медьсодержащего композита на его основе /

- С.Н. Худякова, М.Г. Токмачев, Н.Б. Феррапонтов // Журн. физич. химии. – 2013. – Т.87, №7. – С.1243-1248.
205. Influence of copper precursors on the structure evolution and catalytic performance of Cu/HMS catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol / A. Guo et al. // Appl. Catal. – 2010. – V. 377. – P. 128-133.
206. Effects of synthesis temperature and precursor composition on the crystal structure, morphology, and electrode activity of 1D nanostructured manganese oxides / I.Y. Kim et al. // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 6101-6107.
207. Кинетика химического осаждения ультрадисперсной меди в сульфокатионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1668-1673.
208. Физические величины: Справочник / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
209. Химическое осаждение металлов из водных растворов / под ред. В.В. Свиридова. Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
210. Ignaczak A. Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals / A. Ignaczak, J. Gomes // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V. 420. – P. 71-78.
211. Гусев А.И. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) / А.И. Гусев, А.С. Курлов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 5. – С. 679-694.
212. Чайка М.Ю. Пространственная локализация электродной реакции в нанокompозитах медь-ионообменник / М.Ю. Чайка [и др.] // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1166-1172.
213. Обратная задача кинетики редокс-сорбции с учетом размера ультрадисперсных частиц металла в электроионообменнике / Д.В. Конев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1533-1538.
214. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. / К. Хауффе – М.: Изд-во ин. лит., 1963. – 415 с.

215. Вольф И.В. Некоторые вопросы получения и исследования медьсодержащих электроноинообменников / И.В. Вольф, Н.В. Корыстин, И.С. Щербинская // Теория и практика сорбционных процессов. – 1971. – Т. 82, Вып. 5. – С. 149-153.
216. Кравченко Т.А. Электрохимия нанокмполитов металл-инообменник Т.А. Кравченко [и др.]. – М.: Наука, 2013. – 400 с.
217. Warshawsky A. The search for nickel-selective polymers / A. Warshawsky // Hydrometallurgy. – 1977. – V. 2, № 3. – P. 197-209.
218. Biesuz R. Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature / R. Biesuz et al. // Talanta. – 1998. – V. 47, № 1. – P. 127-136.
219. Kiefer R. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups / R. Kiefer, W.H. Höll // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40, № 21. – P. 4570-4576.
220. Abou-Mesalam M.M. Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger / M.M. Abou-Mesalam // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – V. 225, №1-3. – P. 85-94.
221. Mendes F.D. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins / F.D. Mendes, A.H. Martins // Intern. J. Mineral Processing. – 2004. – V. 74, № 1-4. – P. 359-371.
222. Babjak J. Process for nickel removal from concentrated aqueous cobaltous sulfate solutions: Pat. 4320099 USA // 1980. Jul. 28. 5 p.
223. Булавин А.А. Влияние комплексообразования на электромассоперенос ионов никеля через катионообменную мембрану / А.А. Булавин, Н.В. Соцкая, Т.А. Кравченко // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №7. – С.923-925.
224. Хазель М.Ю. Процессы комплексообразования в фазе полиамфолитов при сорбции ионов никеля из сложных многокомпонентных растворов /

М.Ю. Хазель [и др.] // Вестн. ВГУ. Сер. Химия, биология, фармация. – 2008. – № 1. – С. 55-63.

ПРИЛОЖЕНИЕ

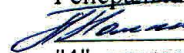


Общество с ограниченной ответственностью Группа Компаний «ПРОТЭК»

394019, г. Воронеж, ул. Солнечная, 19 ИНН 3662094711 КПП 366201001
р/с 40702810213390114090 в Центрально-Черноземном банке СБ РФ г. Воронеж
к/с 30101810600000000681 БИК 042007681 тел. (473) 220-58-20, 233-04-82
ОГРН 1053600013400, ОКПО 75924472

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор, к.х.н.

 Л.Н. Полянский
"4" апреля 2014 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Экспертная комиссия в составе:

председателя: к.х.н. Полянского Льва Николаевича – генерального директора ООО ГК «ПРОТЭК» и

членов: Веденеева Виктора Евгеньевича, Крыжановского Максима Сергеевича, Солоп Андрея Григорьевича – главного и ведущих специалистов,

составила настоящий акт о том, что по результатам диссертационной работы Хорольской Светланы Владимировны "Кооперативные взаимодействия наночастиц металла (Cu, Ag, Bi, Ni) в ионообменной матрице при восстановлении растворенного в воде кислорода", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, компанией "ПРОТЭК" введен в эксплуатацию обескислороживающий аппарат, состоящий из системы фильтров для очистки подпиточной воды отопительной системы от механических, органических и неорганических примесей, а также от растворенного кислорода.

Устройство для обескислороживания воды защищено патентом на полезную модель № 134527 RU.

Использование аппарата позволяет обеспечить коррозионную устойчивость и энергосбережение замкнутого водного контура системы теплоснабжения.

Годовой экономический эффект от внедрения аппарата составляет 50 000 (Пятьдесят тысяч) рублей в год.

Результаты внедрялись при выполнении инициативной научно-исследовательской работы по заказу группы компаний "ПРОТЭК".

Председатель комиссии _____

Члены комиссии _____



Полянский Л.Н.

Веденеев В.Е.

Крыжановский М.С.

Солоп А.Г.

"4" апреля 2014 г.