

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72; 620.3; 614.7; 330.1

Научная специальность ВАК - 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

Редокс-сорбция кислорода Pd- и Cu-содержащими нанокомпозитами в сверхпределном токовом режиме электрохимической поляризации

Д. Д. Вахнин¹, Т. Е. Фертикова², Н. А. Желтоухова¹, Т. А. Кравченко^{1✉}, О. А. Козадеров¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Синтезированы палладий- и медьсодержащие нанокомпозиты с различной емкостью по металлическому компоненту, химически осажденному в макропористую сульфокатионообменную матрицу.

Экспериментальная часть: Выявлено, что в сверхпределном режиме электрохимической поляризации восстановление растворенного в воде кислорода на палладийсодержащем нанокомпозите протекает по каталитическому механизму. При этом, помимо целевого процесса катодного восстановления O_2 , происходит образование адсорбированного водорода, вступающего в каталитическую реакцию с кислородом, что способствует дополнительному снижению концентрации O_2 . Найдено, что в сверхпределном режиме поляризации Pd-содержащего нанокомпозита концентрация кислорода снижается значительнее по сравнению с предельным режимом.

Выводы: Удельное количество поглощенного кислорода возрастает с понижением содержания осажденного металла, что связано с высокой способностью к адсорбции атомарного водорода слабоассоциированными наночастицами палладия. При использовании меди вместо палладия эффективность деоксигенации воды снижается.

Ключевые слова: нанокомпозитные металл-ионообменные материалы, редокс-сорбция, деоксигенация воды

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Для цитирования: Вахнин Д.Д., Фертикова Т. Е., Желтоухова Н. А., Кравченко Т. А., Козадеров О. А. Редокс-сорбция кислорода Pd- и Cu-содержащими нанокомпозитами в сверхпределном токовом режиме электрохимической поляризации. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(4): 581–591. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

For citation: Vakhnin D. D., Fertikova T. E., Zheltouhova N. A., Kravchenko T. A., Kozaderov O. A. Redox sorption of oxygen by Pd- and Cu-containing nanocomposites in the over-limiting current mode of electrochemical polarization. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 581–591. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

✉ Кравченко Тамара Александровна, e-mail: krav280937@yandex.ru

© Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Желтоухова Н. А., Кравченко Т. А., Козадеров О. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Современная физическая химия проявляет особое внимание к системам, содержащим частицы нанометрового размера, поскольку такие системы обладают огромной удельной поверхностью и, как следствие, высокой избыточной энергией, способствующей интенсификации промышленно значимых химических или электрохимических процессов. Однако однозначная связь между скоростью реакций, размером и природой частиц до сих пор не установлена вследствие одновременного проявления целого ряда специфических адсорбционных, структурных, перколяционных эффектов.

Особое внимание уделяется нанокомпозитным материалам «металл-ионообменник», прежде всего, из-за их более высокой стабильности по сравнению с одиночными наночастицами [1–5], а также уникальных физических, химических, биологических свойств, которые возникают благодаря наличию в композиционном материале частиц размером менее ста нанометров. Внедрение металла в поры и на поверхности матрицы ионообменника, который является продуктом полимеризации или поликонденсации непредельных органических соединений, обеспечивается присутствием кислотных ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.) или основных ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NH}_3$, $=\text{NH}_2$ и др.) функциональных групп в его структуре. Металл может быть внедрен в ионообменник в виде металлических частиц (как правило, нанометрового размера) или входить в его матрицу в составе оксидов и малорастворимых гидроксидов. Образующиеся гибридные наноструктуры включают в себя реакционные пространства и частицы составных компонентов размером порядка нанометров. Варьируя материал полимерной матрицы и метод синтеза, можно получить нанокомпозит с необходимыми контролируемыми структурными свойствами. Объем пор матрицы задает ограничения на размеры агломератов наночастиц, в то же время пористое пространство зависит от степени сшивки полимера. В каждой отдельной поре, в принципе, могут находиться несколько наночастиц. Минимальный критический размер зародыша зависит от начальной концентрации атомов в поре и сниженного из-за эффекта воздействия стенок пор потенциального энергетического барьера нуклеации [6].

Размер частиц оказывает существенное влияние на физико-химические особенности нанокомпозитов. Увеличение дисперсности содержа-

щихся в них частиц не только приводит к значительному росту удельной поверхности, но и обеспечивает размерный эффект первого рода, который заключается в зависимости химической и каталитической активности от размеров кластера наночастиц. Кроме того, зачастую возникает энергетическая зависимость от размеров наночастиц, дополнительно реализуются структурные изменения на поверхности нанокластеров (изменение кривизны, выход на поверхность кристаллографических дефектов) [7–10]. Неоднозначность роли размерного эффекта в кинетике электрохимических процессов выявлена, к примеру, в работе [11] при исследовании реакции электровосстановления кислорода на электродах с осажденной на углерод платиной. Оказалось, что в метанолсодержащем электролите массовая активность катализатора непрерывно увеличивалась при уменьшении размеров наночастиц платины с 4.6 до 2.3 нм. Однако в электролите без метанола активность тех же катализаторов не зависела от размера наночастиц металла при их диаметре менее 3.5 нм.

Размер частиц является термодинамической переменной, которая наряду с другими параметрами системы характеризует ее состояние [12]. Наноструктуры имеют поверхностную энергию выше на порядки, чем у средне- и низкодисперсных фаз. При уменьшении размера частиц соотношение долей поверхностных и внутрифазовых областей возрастает. Если для бесконечно протяженных фаз внутренняя энергия, энтропия или объем при постоянных значениях давления и температуры линейно зависят от массы и количества вещества, то для площади поверхности дисперсных частиц S такая зависимость будет степенной:

$$S \approx n^{2/3}, \quad (1)$$

где n – число молей вещества. Как следствие, ни одна из термодинамических функций уже не зависит линейно от массы. При этом химические параметры частиц различного размера существенно отличаются от удельных значений. Если кристалл имеет объем V и поверхность S , построенную из различных граней с площадями S_i и ребрами длиной l_k , тогда энергия Гиббса:

$$G = g^V V + \sum \sigma_i S_i + \sum \tau_k l_k, \quad (2)$$

где g^V – удельное, на единицу объема, значение G , σ_i – удельное на 1 см^2 значение G для i -граней, τ_k – такая же величина на единицу длины k -х ребер.

В частном случае сферической наночастицы радиусом r избыточный химический потенциал по отношению к потенциалу континуума определяется уравнением Гиббса–Томсона (Кельвина):

$$\Delta\mu_r = \mu_r - \mu_\infty = \frac{\sigma V_m g}{r}, \quad (3)$$

где σ – обратимая работа образования единицы поверхности (для жидкости это – поверхностное натяжение); V_m – мольный объем вещества, g – геометрический фактор, для сферических частиц, равный 2.

Вторичный размерный эффект возникает при определенном размере наночастиц, когда происходит флюктуационное перераспределение зарядов между ансамблями частиц, что может привести к увеличению каталитической активности материала [13]. Однако не при любых условиях снижение размера частиц влечет за собой такой рост. В [14] показан экстремальный характер зависимости каталитической активности платины на углеродной подложке от размера наночастиц в реакции восстановления кислорода. Для объяснения этого явления была сформулирована концепция поверхностных эффектов, которая предполагает, что при уменьшении размера частиц поверхностная энергия увеличивается, и происходят изменения в электронной структуре поверхности. Это может привести к изменению активности каталитической поверхности, например, к изменению донорно-акцепторных свойств поверхности и электронной структуры металла на поверхности. Однако размерные эффекты могут быть скомпенсированы другими факторами, такими как изменение формы и структуры частиц, состава исходных материалов, степени дисперсности частиц на подложке и прочих. Кроме того, каталитическая активность может меняться при изменении условий протекания реакции. Очевидно, что изучение размерных эффектов и других факторов, влияющих на каталитическую активность наночастиц, является важным для разработки эффективных катализаторов различных реакций.

Для нанокомпозитов характерно проявление перколяционных эффектов, то есть скачкообразного изменения физико-химической характеристики при линейном изменении количества одного из составных компонентов. Так, в [15] выявлен рост скорости массопереноса на комплексном металл-полимере, легированном золотом, на пороге перколяции электронной

проводимости из-за уменьшения межчастичного расстояния. После 5 циклов химического осаждения наночастиц серебра на мембрану МФ-4СК омическое сопротивление модифицированной мембранны резко падает [16]. В случае сульфокатионообменника КУ-23 скорость восстановления кислорода резко возрастает при содержании меди ~ 5 мэкв/см³ [17]. Авторы объясняют скачок переходом от единичных наночастиц к их единой системе с обобществленными электронами. Ионная проводимость аналогично подвержена перколяционным эффектам [18], что выражается в росте сорбции подвижных ионов ввиду большой дефектности поверхности.

Наиболее распространенной и значимой в прикладном аспекте является реакция электровосстановления кислорода, а потому она достаточно активно исследуется. Восстановление кислорода находит широкое применение в топливных элементах [19] и электрокатализе [20]. Кислород выступает в качестве деполяризатора при коррозии металлов [21]. Глубокое обескислороживание воды требуется и для нужд микроэлектроники, где ультрачистая вода используется на этапе промывки кремниевых пластин при производстве интегральных схем. Для предотвращения образования оксидного слоя на поверхности пластины уровень содержания O_2 не должен превышать 1 мкг/л [22]. Таким образом, реакция восстановления кислорода, несомненно, играет огромную роль во многих промышленно значимых процессах. Проблема организации питьевого водоснабжения населения крупных городов обусловлена, в том числе, наличием в воде растворенного кислорода. Будучи сильным коррозионным агентом и взаимодействуя с материалами трубопроводов, O_2 вызывает изменение их состава и структуры, что приводит к ухудшению качества подаваемой населению питьевой воды и нарушению гигиенических нормативов, изложенных в СанПиН [23, 24]. Следует отметить, что в настоящее время официальные данные Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека свидетельствуют об улучшении качества питьевой воды водопроводов [25, 26]. На территории Российской Федерации наблюдается снижение доли проб воды, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, с 17.2 до 15.5 %, по микробиологическим – с 3.6 до 1.9 % в 2022 г. по сравнению с 2013 г. По микробиологическим показателям

удельный вес проб, не соответствующих требованиям, установился на уровне 2021 г. и составил 0.9 %. Однако эта информация основана на результатах исследования воды перед поступлением в распределительную сеть, что не исключает снижения ее качества в результате прохождения по трубопроводам.

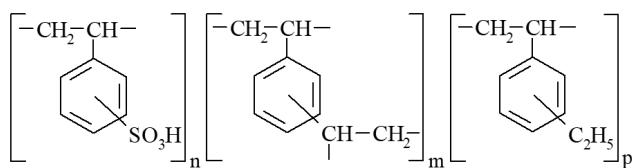
Наиболее перспективными для глубокой дехлорирования воды представляются гибридные каталитические нанокомпозитные системы, в которых восстановление кислорода организовано путем как химического взаимодействия растворенного O_2 с газообразным водородом [3, 27, 28], так и его электровосстановления, когда оба процесса протекают на наночастицах металлов, стабилизованных в ионообменной матрице [29–31]. Очевидно, что в зависимости от природы металлического и ионообменного компонентов нанокомпозита, а также от условий электрохимической поляризации вклады в общий процесс каждой из парциальных реакций будут различными. Для сопоставления с медьсодержащим нанокомпозитом исследовали палладийсодержащий, на котором, как известно, наилучшим образом протекает каталитическая реакция между адсорбированным водородом и кислородом. При этом недостаточно решенными остаются вопросы как о механизме редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды в сверхпределных режимах поляризации, так и о вкладах парциальных стадий процесса.

Цель работы: изучение процесса окисительно-восстановительной сорбции кислорода на палладий- и более доступных медьсодержащих ионообменных нанокомпозитах в режиме сверхпределной поляризации.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза нанокомпозитов (НК) использовали макропористую сильнокислотную ионообменную матрицу КУ-23 15/100 (табл. 1). Для нее характерно наличие сульфогрупп на поверхности и в объеме полимера и преобладание макропор с достаточно широким распределением по размеру.

Полимерная цепь ионообменной матрицы имеет следующий вид:



где n , m , p – число составных звеньев в составе полимера. Выбранная ионообменная пористая матрица обладает достаточной механической прочностью, устойчива к кислотно-основным воздействиям, не подвергается термическому разложению в достаточно широком температурном интервале.

Химическому осаждению металла в ионообменную матрицу предшествовала ее предварительная подготовка [33]. Ионообменник помешали на сутки в 2 M NaCl, затем проводили его кислотно-основное кондиционирование, заключающееся в последовательном динамическом пропускании через колонну для синтеза растворов HCl и NaOH в объемном соотношении растворов: ионообменник 3:1 с уменьшением концентрации (1.0 M; 0.5 M; 0.25 M). После каждого пропускания кислоты/щелочи ионообменник отмывали большим количеством дистиллированной воды. Иономером АНИОН-4100 (ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия) регистрировали выравнивание pH раствора на выходе из колонки и pH дистиллированной воды.

Синтез нанокомпозита состоял из двух стадий: насыщения матрицы ионами металла и последующего их химического восстановления. Для насыщения катионообменника ионами меди (II) через насыпной слой ионообменника пропускали 6 % раствор сульфата меди (II) в воде из расчета 10 объемов раствора на 1 объем смолы с объемной скоростью $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{ч}$. На данном этапе происходил ионный обмен катионов металла и водорода ионогенных центров сульфогрупп ионообменника. Затем необменно сорбированный электролит вымывали из катионообменника обескислороженным аргоном дистиллированной водой. Химическое восстановление металла проводили 0.35 M раствором дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ в 0.63 M NaOH в объемной пропорции раствора восстановителя/ионо-

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики ионообменника [32]

Катионообменник	КУ-23 15/100
Полимерная основа	Сшитый полистирол
Ионообменная (редокс) емкость гранульного объема, мэкв/см ³	1.25
Характерный диаметр пор, нм	10–100
Удельный объем пор, см ³ /г	0.40–0.60
Диаметр гранул, мм	0.40–1.25

обменник, равной 10:1. Затем отмывали медьсодержащий нанокомпозит от восстановителя, нейтрализуя щелочь солянокислым раствором с последующим пропусканием обескислороженной дистиллированной воды. При необходимости для перевода нанокомпозита в Na^+ -форму через колонну для синтеза пропускали раствор сульфата натрия и отмывали дистиллированной водой, обескислороженной с помощью часового барботирования ее аргоном. Циклы ионообменного насыщения и восстановления осажденного в ионообменную матрицу металла повторяли несколько раз до получения нанокомпозита с необходимой емкостью по металлу.

В случае палладийсодержащих нанокомпозитов раствором насыщения являлся 6%-ный раствор хлорида палладия (II), который пропускали снизу вверх при четных циклах осаждения палладия и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Количество расходуемого раствора находилось в соотношении 5:1 к объему смолы, время пропускания 30–40 минут. После отмывки обескислороженной водой пропускался раствор восстановителя – боргидрида натрия в щелочной среде со скоростью 5 м/ч в течение часа. Отмывка дистиллированной водой проводилась сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 час. Синтез палладийсодержащего композита сопровождался бурным выделением газа.

Для определения редокс-емкости НК по меди воспользовались титриметрическим методом, для чего 1 см³ исследуемого образца вносили в термостойкий стакан, находящийся на водяной бане, последовательно добавляли в него 10%-ную азотную кислоту порциями по 10 мл. Образующиеся при растворении катионы меди переходили в раствор, который затем переносили в мерную колбу до тех пор, пока весь металл композита не растворится, что фиксировали визуально по отсутствию изменения цвета азотнокислого раствора. Получившийся раствор, содержащий ионы меди, доводили до метки в мерной колбе и определяли редокс-емкость. Емкость по металлу определяли путем перевода всего металлического образца в раствор объемом 100 см³ с помощью азотной кислоты. Затем из полученного раствора отбирали аликвоту 10 см³, которая дополнительно разбавлялась 20 см³ дистиллированной водой и обрабатывалась аммиачным буферным раствором (20 г/л NH_4Cl + 100 см³ NH_3) до получения щелочной среды и приобретения раствором

синей окраски. Концентрация ионов меди определялась комплексонометрическим титрованием с использованием 0.1 моль-экв/см³ трилона Б и мурексида в качестве индикатора до изменения цвета раствора на малиновый.

Титриметрическое определение палладия в растворе начинали с приготовления аналита – стандартных растворов палладия и ЭДТА, титранта – стандартного раствора цинка, индикатора раствора «эриохромового черного Т». Приготовление стандартного раствора палладия: 1.5 г чистого палладия растворяли в нескольких миллилитрах царской водки. Оксиды азота удаляли выпариванием с соляной кислотой. Сухой остаток растворяли в 0.2 М соляной кислоте и доводили этим же раствором до объема 500 мл. Приготовление стандартного раствора цинка: высушивали 1.8 г оксида цинка при 100 °C в течение 2 часов, растворяли в минимальном объеме азотной кислоты (1:1) и доводили до объема 1 л. Приготовление стандартного раствора ЭДТА: 5.5 г натриевой соли ЭДТА растворяли в литре дистиллированной воды. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим титрованием со стандартным раствором цинка и «эриохромовым черным Т» в качестве индикатора. Приготовление раствора индикатора: 0.1 г «эриохромового черного Т» растворяли в 50 мл дистиллированной воды, в которую добавляли несколько капель 1 М раствора едкого кали. Ход анализа: к стандартному раствору хлорида палладия (II) добавляли небольшой избыток стандартного раствора ЭДТА. Добавляя 0.1 М раствор едкого кали, устанавливали pH 10 ± 1. Приливали 5 капель раствора «эриохромового черного Т» и титровали стандартным раствором цинка до наступления точки эквивалентности, которую определяли по изменению окраски от синей или зеленой до ярко-розовой.

Окислительно-восстановительную емкость осажденного металла ϵ_{Me^0} , моль-экв/см³ в образце вычисляли по формуле:

$$\epsilon_{\text{Me}^0} = \frac{C_{\text{т}} V_{\text{т}} V_{\text{п-ра}}}{V_{\text{обр}} V_{\text{ал}}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{т}}$ – концентрация титранта, моль-экв/см³; $V_{\text{т}}$, $V_{\text{п-ра}}$, $V_{\text{обр}}$, $V_{\text{ал}}$ – объемы соответственно титранта, общего раствора, образца гранул НК, взятого на анализ и аликвоты, взятой для титрования. Все объемы взяты в одинаковых единицах, например, см³.

Для выбора значения поляризующего тока использовали подход, изложенный в [29]. В его

основе находятся представления о внешнедиффузионном переносе кислорода и плотности предельного диффузионного тока по кислороду. Сила максимально допустимого тока на весь зернистый слой, т. е. предельного тока I_{lim} , равна:

$$\frac{I_{\text{lim}}}{I_{\text{com}}} = \frac{Al}{1 + Al}, \quad (5)$$

где I_{com} – ток, необходимый для восстановления всего поступающего в колонну кислорода:

$$I_{\text{com}} = nFSuc_0, \quad (6)$$

S – площадь сечения зернистого слоя (1.2 см 2); u – скорость протока (0.23 см/с); l – высота зернистого слоя (1 см), C_0 – концентрация кислорода в воде на входе в зернистый слой НК (7.7 мг/л).

Значение константы A найдем по формуле:

$$A = \frac{3\chi i_{\text{lim}}(0)}{nFuR_0c_0}, \quad (7)$$

где χ – коэффициент наполнения колонки сорбентом, $i_{\text{lim}}(0)$ – плотность предельного диффузионного тока на поверхности гранулы НК, R_0 – радиус гранулы НК. Вычисленные параметры представлены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные параметры эксперимента

$i_{\text{lim}}(0)$, А/м 2 [29]	A , см $^{-1}$	I_{com} , мА	I_{lim} , мА
1.03	0.24	25.6	5.0

Гранулированные нанокомпозитные материалы загружались в катодное отделение сорбционно-мембранный электрохимической ячейки, схема которой представлена на рис. 1. Трехкамерный электролизер содержит катодное отделение, разделенное от двух анодных мембранами МК-40. Насыпной катод представлял собой тонкую медную проволоку, окруженную слоем НК. Аноды были выполнены из платиновой проволоки, скрученной в спираль. В анодные камеры загружали соответствующий ионообменник, не содержащий внутри частиц осажденного металла.

Для обеспечения переноса протонов из анода к катоду использовали катионообменную мембрану МК-40. Высота тонкого зернистого слоя нанокомпозита равнялась $l = 1$ см, а площадь сечения слоя нанокомпозита составляла $S = 1.2$ см 2 . Вода протекала через электролизер со скоростью $u = 0.23$ см/с, в качестве внешнего источника тока использовался АКИП-1111 (Россия). Для измерения концентрации окислителя использовался кислородометр АКПМ-01 (ООО «Альфа-Бассенс», Россия), защищенный от внеш-

него электромагнитного излучения металлическим сетчатым экраном. Входную концентрацию кислорода поддерживали постоянной путем непрерывной подачи атмосферного воздуха в емкость с дистиллированной водой перед входом в реактор. После тонкого зернистого слоя нанокомпозита был установлен фильтр, который выполнял функции сорбции и мембранный фильтрации. Значение водородного показателя воды на выходе из электролизера измеряли с помощью иономера АНИОН-4100 производства ООО НПП «Инфраспак-Аналит», Россия.

3. Результаты и обсуждение

В результате процедур насыщения ионообменника противоионами осаждаемого металла, последующего восстановления их щелочным раствором восстановителя и переведения в исходную ионную форму получены металло-ионообменные нанокомпозиты с различной емкостью по металлическому компоненту. Химическое осаждение меди в макропористый сульфокатионообменник дитионитом натрия в щелочной среде происходит по схеме:

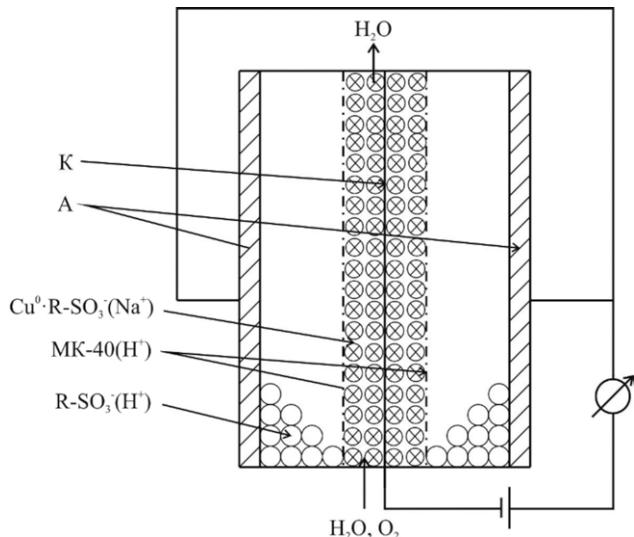
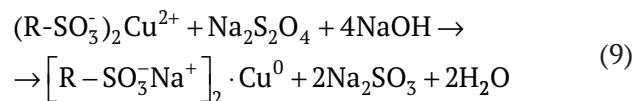
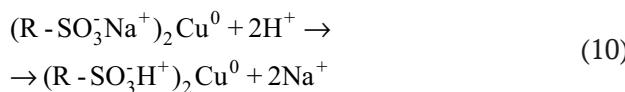
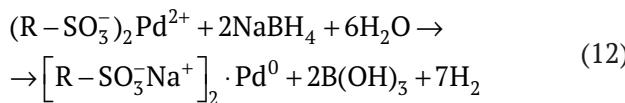


Рис. 1. Схема трехкамерного сорбционно-мембранный электролизера для обескислороживания проточной воды. К – токоподвод из медной проволоки, $\text{Cu}^0 \cdot \text{R-SO}_3^-$ – насыпной слой нанокомпозита; А – аноды из платиновой проволоки, R-SO_3^- – насыпные слои сульфокатионообменника; МК-40 (H^+) – катионообменная мембрана



Химическое осаждение палладия в сульфокатионообменник боргидридом натрия в щелочной среде происходит по схеме:



Значения емкости по металлу полученных нанокомпозитов приведены в табл. 3.

Для поляризации в сверхпределном режиме был выбран ток $I = 50$ мА, т. е. превышение предельного тока составило $I/I_{lim} = 10$. Ток включали на 4 часа после того, как происходило установление концентрации кислорода в течение часа, и после 5 часов эксперимента ток отключали. Измерения концентрации кислорода продолжали еще в течение 5 часов. В течение этого времени концентрация кислорода в воде на выходе из зернистого слоя НК достигала исходного значения на входе.

Расчет количества удаленного из воды растворенного кислорода (моль) проведен по разнице количества кислорода, растворенного в воде, на входе в зернистый слой нанокомпозита и на выходе:

$$Q(O_2) = (c_0 - c_{\text{сред}}) \frac{u \cdot t}{M_r(O_2)}, \quad (13)$$

где c_0 – концентрация растворенного в воде кислорода на входе (мг/л), $c_{\text{сред}}$ – среднее

значение остаточной (выходной) концентрации в трех дублирующих экспериментах, t – время эксперимента, u – объемный расход воды (0.8 л/ч), $M_r(O_2)$ – молярная масса кислорода.

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Видно, что в ходе деоксигенации воды в выбранном сверхпределном режиме электрохимической поляризации выделяется значительное количество газа. Растворенный в воде кислород удаляется различными путями: 1) прямым электровосстановлением, 2) катализитическим взаимодействием с электрохимически полученным адсорбированным атомарным водородом или химическим окислением электрохимически восстановленных наночастиц активного металла из оксидов и 3) физическим удалением выделившимся водородом. При этом все эти стадии имеют место под действием катодной поляризации. После отключения тока происходит процесс постепенного выравнивания концентрации кислорода до исходного уровня за счет конечного времени смешения проточной воды в измерительном сосуде.

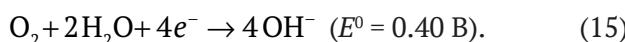
Кислород может электрохимически взаимодействовать с ионами водорода, что приводит к протеканию основной реакции с образованием воды. При $pH < 7$, что справедливо для водородной ионной формы нанокомпозита, реакция восстановления кислорода может быть представлена в виде [34]:



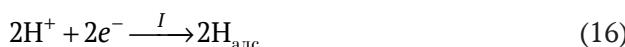
а в нейтральной и щелочной среде – согласно уравнению:

Таблица 3. Емкость по металлу, объем выделившегося газа и количество удаленного из воды кислорода для нанокомпозитов Pd^0 -КУ-23(H^+) и Cu^0 -КУ-23(H^+). Условия эксперимента: высота зернистого слоя $l = 1$ см, скорость протока воды $u = 0.23$ см/с, $I = 50$ мА, $I/I_{lim} = 10$

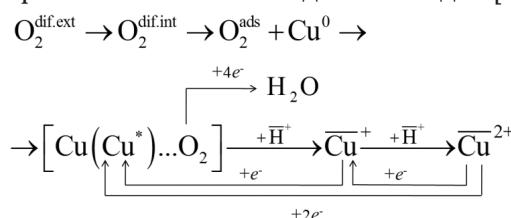
Нанокомпозиты, число циклов осаждения металла	$\varepsilon_{M_r^0}$, ммол-экв/см ³ (ммоль/см ³)	$V(H_2O_2)$, см ³	$Q(H_2O_2)$ в газовой смеси, ммоль	$\Sigma Q(O_2)$, удаленно-го из воды, ммоль	$Q(O_2)$, удаленного под током (этап 2), ммоль	$Q(O_2)$, удаленного без тока (этап 3), ммоль
Pd^0 -КУ-23 (H^+), 1	0.76 ± 0.23 (0.38 ± 0.12)	22.3 ± 1.0	0.91	0.72	0.49	0.23
Pd^0 -КУ-23 (H^+), 3	3.22 ± 0.23 (1.61 ± 0.12)	27.7 ± 2.0	1.13	0.78	0.50	0.28
Pd^0 -КУ-23 (H^+), 5	5.02 ± 0.14 (2.51 ± 0.07)	30.0 ± 2.0	1.23	0.74	0.44	0.30
Cu^0 -КУ-23 (H^+), 10	9.68 ± 0.07 (4.84 ± 0.04)	58.3 ± 3.0	2.39	0.79	0.44	0.35
КУ-23 (H^+), 0	0	45.0 ± 1.2	1.84	0.44	0.41	0.03



В ходе сверхпредельной поляризации на поверхности палладия становится возможным образование адсорбированного водорода, за счет каталитической активности которого осуществляется реакция восстановления кислорода с образованием воды [27]:



На медьсодержащих нанокомпозитах за счет взаимодействия с кислородом возможно образование оксидов меди: Cu_2O и CuO . Химическая активность нанокомпозита сохраняется за счет электровосстановления меди из оксидов [29]:



Здесь $\bar{\text{H}}^+$, Cu^+ , Cu^{2+} – противоионы.

Возможно физическое вытеснение растворенного в воде кислорода инертным газом, в качестве которого может выступать выделяющийся молекулярный водород.

Эксперимент можно разделить на 3 этапа. Первый длительностью 1 ч – установление стационарности, второй (2–5 ч) – время электрохи-

мических реакций и третий (5–10 ч) – каталитическое для палладийсодержащего НК, либо химическое для медьсодержащего НК восстановление кислорода. Из рис. 2 видно снижение относительной концентрации кислорода до ~ 0.3 на $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$, что связано с высокой способностью палладия к наводороживанию и активной каталитической реакцией между кислородом и молекулярным водородом на поверхности Pd. В процессе поляризации нанокомпозита $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ значение pH воды находилось в диапазоне 6.4 ч 7.0. По сравнению с палладиевыми нанокомпозитами для $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ концентрация C/C_0 растворенного в воде кислорода снижается \sim до 0.4 (рис. 3). В ходе эксперимента происходит рост pH от 6.5 до 6.7.

Выходы по току для выделения молекулярного водорода и эффективность удаления кислорода приведены в табл. 4. Они показывают соотношение долей электрохимических процессов. Введен безразмерный коэффициент эффективности нанокомпозитов для деоксигенации воды:

$$f_{\text{деок}} = \frac{\sum Q(\text{O}_2)}{v \epsilon_{\text{Ме}^0} V_{\text{НК}}}, \quad (19)$$

в котором количество удаленного кислорода (ммоль) нормировано на стехиометрический коэффициент v металла (Pd, Cu) в реакции с кислородом (2), емкость по металлу ($\text{ммоль}/\text{см}^3$) и объем зернистого слоя нанокомпозита $V_{\text{НК}}$. Коэффициент эффективности деоксигенации

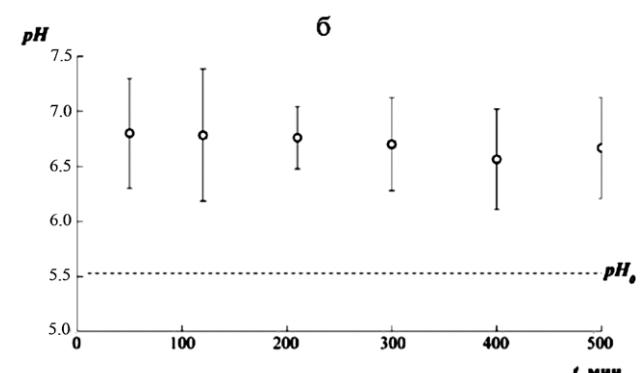
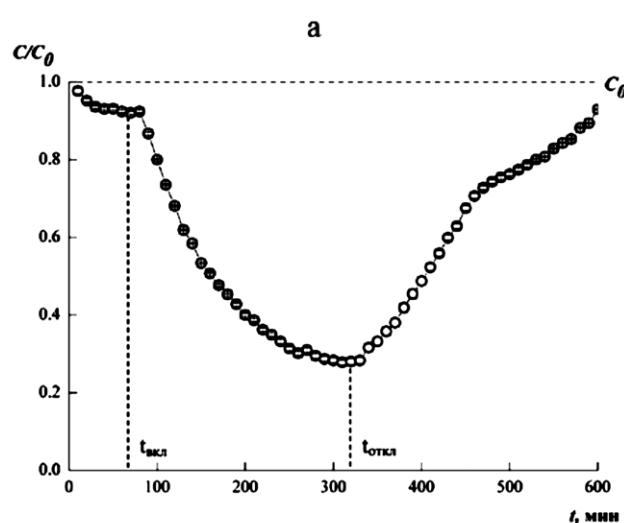


Рис. 2. Относительная концентрация C/C_0 растворенного кислорода (а) и pH воды (б) на выходе из тонкого зернистого слоя нанокомпозита $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ в сверхпредельном режиме поляризации. Условия эксперимента: высота зернистого слоя $l = 1 \text{ см}$, 1 цикл осаждения металла. C_0 – исходная концентрация кислорода (7.9 мг/л), pH_0 – водородный показатель исходной воды. Ионные формы в катодной и анодной камерах КУ-23(H^+), $I = 50 \text{ мА}$, $I/I_{\text{lim}} = 10$, предельный ток $I_{\text{lim}} = 5.0 \text{ мА}$, $t_{\text{вкл}}$, $t_{\text{откл}}$ – время включения и отключения тока

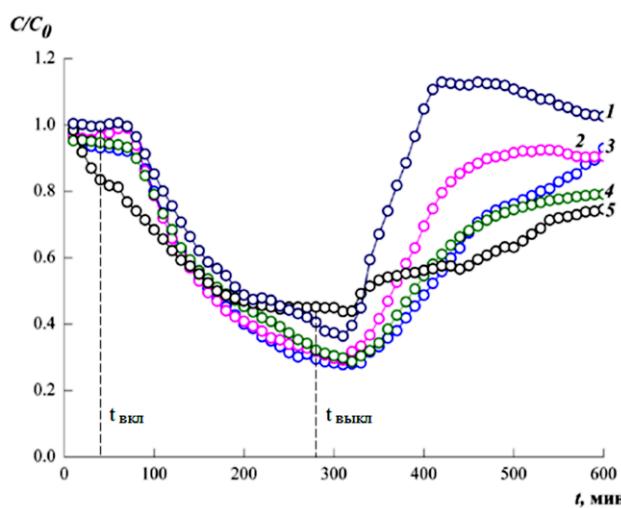


Рис. 3. Относительная концентрация C/C_0 растворенного кислорода в воде на выходе из тонкого зернистого слоя нанокомпозитов. Условия эксперимента: высота зернистого слоя $l = 1$ см, скорость протока воды $u = 0.23$ см/с, $I = 50$ мА, $I/I_{\text{lim}} = 10$, $I_{\text{lim}} = 5.0$ мА. C_0 – исходная концентрация кислорода (7.4–8.0 мг/л), $t_{\text{вкл}}$, $t_{\text{выкл}}$ – время включения и отключения тока. Кривые: 1 – КУ-23 (H^+); 2 – $\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 1 цикл осаждения; 3 – $\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 3 цикла осаждения; 4 – $\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 5 циклов осаждения; 5 – $\text{Cu}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 10 циклов осаждения

воды существенно снижается с ростом числа посадок осажденного палладия (табл. 4).

Таким образом, увеличение количества палладия, внедренного в НК, не повышает эффективность редокс-сорбционного процесса. Растет лишь количество выделившегося газообразного

Таблица 4. Выход по току по кислороду и водороду и коэффициент эффективности нанокомпозитов для деоксигенации воды. Сила поляризующего тока $I = 50$ мА, $I/I_{\text{lim}} = 10$

Нанокомпозиты, число циклов осаждения металла	$\eta_T(\text{H}_2)$, %	$\eta_T(\text{O}_2)$, %	f_{deox} , %
$\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 1	58.0	42.0	78.9
$\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 3	63.0	37.0	20.2
$\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 5	67.7	32.3	12.3
$\text{Cu}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$, 10	73.0	27.0	6.8
КУ-23 (H^+), 0	70.0	30.5	–

водорода. Удельное количество восстановленного кислорода при этом планомерно снижается с ростом емкости по палладию. По соответствующим зависимостям на рис. 4 можно сделать вывод, что для интенсификации процесса деоксигенации воды не требуется повышать количество металла в нанокомпозите. Напротив, увеличение удельного содержания восстановленного кислорода будет происходить при малом количестве наночастиц металла, которые не объединены в агрегаты, а потому их поверхность характеризуется наибольшим доступом для адсорбции.

4. Выводы

Синтезированы палладий- и медьсодержащие нанокомпозиты с различной емкостью по металлическому компоненту, осажденному в макропористую сульфокатионообменную матрицу.

В сверхпределном режиме поляризации на палладийсодержащих нанокомпозитах концент-

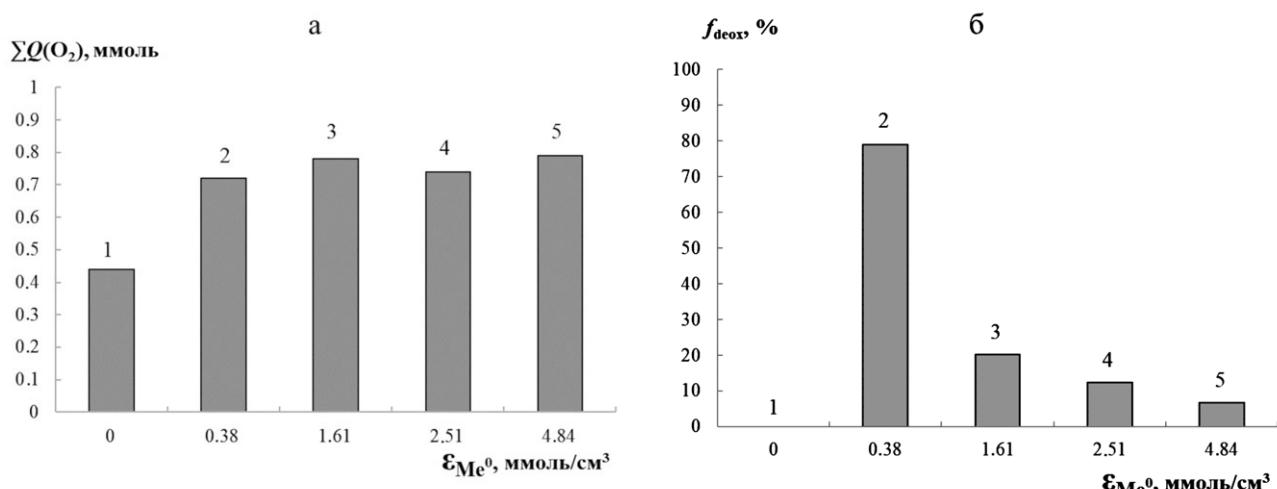


Рис. 4. Гистограммы распределения количества удаленного кислорода $\Sigma Q(\text{O}_2)$ (а) и коэффициента эффективности нанокомпозитов для деоксигенации воды f_{deox} от емкости по металлу (б): 1 – КУ-23(H^+), 2–4 – $\text{Pd}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$; 5 – $\text{Cu}^0\text{-КУ-23} (\text{H}^+)$. Условия эксперимента: высота зернистого слоя $l = 1$ см, 1, 3, 5 и 10 циклов осаждения металла, скорость протока воды $u = 0.23$ см/с, сила поляризующего тока $I = 50$ мА, $I/I_{\text{lim}} = 10$, $I_{\text{lim}} = 5$ мА

рация кислорода, растворенного в проходящей через зернистый слой воде, снижается значительно по сравнению с предельным режимом. Помимо электровосстановления кислорода происходит образование адсорбированного водорода, вступающего в каталитическую реакцию с растворенным кислородом, а также физическое вытеснение кислорода газообразным водородом, что приводит к дополнительному снижению концентрации кислорода.

Удельное количество поглощенного кислорода возрастает при снижении содержания осажденного металла, что связано с уменьшением размера агрегатов наночастиц. С некоторым снижением эффективности возможно использование меди вместо палладия.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Справочник по технологии наночастиц: пер. с англ. Хосокава М., Ноги К., Наито М., Йокояма Т. (ред.); А. Б. Ярославцев, С. Н. Максимовский (науч. ред.). М.: Научный мир; 2013. 727 с.
2. *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications* X. Wang (ed.). New York: Nova Sc. Publ.; 2013. 422 р.
3. Волков В. В., Кравченко Т. А., Ролдугин В. И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода. *Успехи химии*. 2013;82(5): 465–482. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=qbqlmx>
4. Повоцкая А. В., Повоцкий А. В., Маньшина А. А. Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства. *Успехи химии*. 2015;84(6): 579–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4487>
5. Lateef A., Nazzir R. Metal Nanocomposites: Synthesis, Characterization and their Applications. In book: *Science and applications of Tailored Nanostructures*. Ch. 12. Paolo Di Sia (ed.). Publisher: One central press; 2017. p. 239–256. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/313634485>
6. Capek I. *Nanocomposite structures and dispersions*. Amsterdam: Elsevier; 2006. 301 p.
7. Proch S., Wirth M., White H. S., Anderson S. L. Strong effects of cluster size and air exposure on oxygen reduction and carbon oxidation electrocatalysis by size-selected Ptn ($n \leq 11$) on glassy carbon electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135: 3073–3086. <https://doi.org/10.1021/ja309868z>
8. Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R F., ... Arenz M. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nature Materials*. 2013;12: 919–924. <https://doi.org/10.1038/nmat3712>
9. *Nanoparticles and catalysis*. Astruc D. (ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2008. 663 p.
10. Reske R., Mistry H., Behafarid F., Roldan Cuenya B., Strasser P. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO_2 on Cu nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(19): 6978–6986. <https://doi.org/10.1021/ja500328k>
11. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Léger J.-M. Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. *Electrochimica Acta*. 2002;47(21): 3431–3440. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00279-7](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00279-7)
12. Полторак О. М. *Лекции по химической термодинамике*. М.: Высш. шк.; 1971. 256 с.
13. Ростовщикова Т. Н., Смирнов В. В., Кожевин В. М., Явсин Д. А., Гуревич С. А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами. *Российские нанотехнологии*. 2007;2(1-2): 47–60. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9321693>
14. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Hagh-Ashtiani P., Shaganov A. P., Dkhil B. Catalytic activity of carbon-supported Pt nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(13): 5429–5434. <https://doi.org/10.1021/jp1109477>
15. Forster R. J., Keane L. Nanoparticle–metallopolymer assemblies: charge percolation and redox properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;554–555: 345–354. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00258-4)
16. Шельдешов Н. В., Мельников С. С., Соловьёва Т. Т., ... Заболоцкий В. И. Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов. *Электрохимия*. 2011;47(2): 213–221. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15599688>
17. Чайка М. Ю., Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Крысанов В. А. Электровосстановление кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице. *Электрохимия*. 2008;44(11): 1337–1344. Режим доступа: <https://elibrary.ru/itdypm>
18. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта. *Российские нанотехнологии*. 2012;7(9-10): 8–18. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>
19. Gattrell M., MacDougall B. Reaction mechanisms of the O_2 reduction/evolution reaction. In book: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. Vol. 2. Part 5. *Electrocatalysis*. John Wiley & Sons; 2003. p. 443–464. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f205034>
20. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*. J. Zhang (ed.). Springer; 2008. 1137 p.
21. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. *Коррозия и защита от коррозии*. / И. В. Семенова (ред.). М.: Физматлит; 2002. 336 с.
22. Волков В. В., Петрова И. В., Ярославцев А. Б., Терещенко Г. Ф. Глубокая очистка воды от растворенного

кислорода для микроэлектроники, электростанций и пищевой промышленности. Научно-информационный портал «Мембранные и мембранные технологии». Режим доступа: <http://memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/publications/200-udalenie-kisloroda-iz-vody>

23. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организаций и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». 66 с.

24. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». 1143 с.

25. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2022 году: Государственный доклад. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2023. 368 с.

26. Доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Воронежской области в 2023 году». Воронеж: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Воронежской области, 2024. 199 с.

27. Гурский В. С., Кирников Д. А., Харитонова Е. Ю., Цапко Ю. В., Яснев И. М. Каталитическое деоксигенирование воды высокой чистоты с использованием мембранных электродных блоков. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(10): 1473–1477. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42826828>

28. Кирников Д. А., Пыхтеев О. Ю., Харитонова Е. Ю., Цапко Ю. В., Чистяков И. В., Гурский В. С. Устройство для электрохимической деоксигениации высокочистой воды. Патент РФ № 2494974, 2012. Опубл. 10.10.2013, бюл. № 28. 9 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37517316>

29. Кравченко Т. А., Золотухина Е. В., Чайка М. Ю., Ярославцев А. Б. Электрохимия нанокомпозитов металло-ионообменник. М.: Наука; 2013. 363 с. (на русск. яз.)

30. Фертикова Т. Е., Фертиков С. В., Исаева Е. М., Крысанов В. А., Кравченко Т. А. Новые нанокомпозиты для глубокой деоксигениации воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(43): 614–625. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>

31. Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Полянский Л. Н., Козадеров О. А., Кравченко Т. А. Электрооксигенация воды нанокомпозитом, содержащим медные металлические наночастицы и ионообменную полимерную матрицу. *Российские нанотехнологии*. 2022;17(6): 799–806. <https://doi.org/10.56304/S1992722322060140>

32. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия: ГОСТ 0298-2022. М.: ФГБУ «РСТ»; 2022. 16 с.

33. Кравченко Т. А., Калиничев А. И., Полянский Л. Н., Конев Д. В. *Нанокомпозиты металло-ионообменник*. М.: Наука; 2009. 392 с.

34. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: Учебное пособие. 3-е изд., испр. Санкт-Петербург: Издательство «Лань»; 2021. 672 с.

Информация об авторах

Вахнин Дмитрий Дмитриевич, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

vakhnin.dima@rambler.ru

Фертикова Татьяна Евгеньевна, к. м. н., доцент кафедры общей гигиены, Воронежский государственный медицинский университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4370-9197>

tefertikova@vrngmu.ru

Желтоухова Наталья Андреевна, магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

zheltoukhova.natali@yandex.ru

Кравченко Тамара Александровна, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9214-7357>

krav2809837@yandex.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.01.2025; одобрена после рецензирования 14.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.