

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72:544.65:661.183.123.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13047

Диффузия и химическая реакция осаждения меди в ионообменной матрице

Тамара Александровна Кравченко^{1✉}, Олег Александрович Козадеров¹,
Татьяна Евгеньевна Фертикова², Иван Александрович Головин¹,
Андрей Эдуардович Мартынов¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация,
krav280937@yandex.ru[✉]

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Исследован процесс химического осаждения меди в зернистый макропористый сульфокатионообменник различными восстановителями (дитионит натрия, боргидрид натрия) в режимах одно- и многократных циклов насыщения и восстановления (1-10). Кинетика процесса осаждения удовлетворительно описывается моделью внутренней диффузии, сопровождающейся химической реакцией. Полученный по экспериментальным данным кинетический комплекс $\bar{D}\gamma$, включающий коэффициенты внутренней диффузии и распределения коиона-восстановителя между фазами, имеет на порядок более низкие значения, чем для сорбции противоиона меди.

Обнаруженное на срезах зерен замедленное движение границы образования конечного продукта в сравнении с промежуточными стадиями свидетельствует о лимитирующей стадии внутренней диффузии коионов восстановителя. Из сравнения двух восстановителей, взятых в равных массовых долях, следует, что дитионит натрия восстанавливает ионы меди до металлических частиц через стадии замедленного образования промежуточных соединений, а боргидрид натрия более быстро осаждает частицы меди, скорее всего, вследствие участия в общем процессе выделяющегося в химической реакции водорода.

Установлено, что от цикла к циклу осаждение происходит с одинаковой скоростью, предварительно осажденная медь не препятствует дальнейшему накоплению металла, что возможно благодаря проведению повторных циклов осаждения в матрице со вновь освобождающимися после восстановления металла ионогенными центрами и переводом их в исходную водородную ионную форму.

Ключевые слова: химическое осаждение, наночастицы металлической меди, ионообменная матрица, кинетика диффузии и химической реакции.

Благодарности: 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: Кравченко Т.А., Козадеров О.А., Фертикова Т.Е., Головин И.А., Мартынов А.Э. Диффузия и химическая реакция осаждения меди в ионообменной матрице // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 373-388. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13047>

Original article

Diffusion and chemical reaction of copper deposition in an ion-exchange matrix

Tamara A. Kravchenko^{1✉}, Oleg A. Kozaderov¹, Tatiana E. Fertikova²,
Ivan A. Golovin¹, Andrey E. Martynov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, krav280937@yandex.ru[✉]

²N.N. Burdenko Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The process of chemical deposition of copper into a granular macroporous sulfocation exchanger with different reducing agents (sodium dithionite, sodium borohydride) in modes of single and multiple cycles of saturation and reduction (1-10) has been investigated. The kinetics of the deposition process is satisfactorily described by the model of internal diffusion accompanied by chemical reaction. The kinetic complex $\bar{D}\gamma$, including the coefficients of internal diffusion and the distribution of the reducing ion between phases, obtained from experimental data, has an order of magnitude lower values than for the sorption of the copper counterion. The slow motion of the boundary of the final product formation detected on the grain sections in comparison with the intermediate stages testifies to the limiting stage of the internal diffusion of the reducing agent ions. From the comparison of two reducing agents taken in equal mass fractions, it follows that sodium dithionite reduces copper ions to metal particles through the stages of slow formation of intermediate compounds, and sodium borohydride more rapidly precipitates copper particles, most likely due to the participation in the overall process of hydrogen released in the chemical reaction.

It was found that from cycle to cycle deposition occurs at the same rate, pre-deposited copper does not prevent further accumulation of metal, which is possible due to repeated cycles of deposition in the matrix with newly released after the reduction of metal ionogenic centers and their conversion to the original hydrogen ionic form.

Keywords: chemical deposition, metallic copper nanoparticles, ion exchange matrix, kinetics of diffusion and chemical reaction.

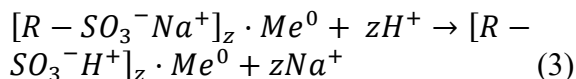
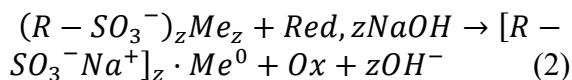
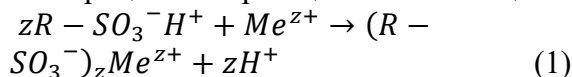
Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2025-2027, project no. FZGU-2025-0001.

For citation: Kravchenko T.A., Kozaderov O.A., Fertikova T.E., Golovin I.A., Martynov A.E. Diffusion and chemical reaction of copper deposition in an ion-exchange matrix. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 373-388. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13047>

Введение

Наноматериалы «металл-ионообменник» находят широкое применение при реализации различных технологий, включая получение ультрачистой воды. Глубокое удаление растворенного молекулярного кислорода является обязательным требованием современной микроэлектроники, предъявляемым к качеству обескислороженной воды, которая применяется в производстве интегральных схем на этапе предварительной подготовки кремниевых пластин. Для решения актуальной задачи по наиболее полному удалению из воды такого сильного окислителя, как растворенный кислород, в качестве сорбентов перспективным является использование металлсодержащих нанокомпозиов. При этом известны разные подходы к синтезу нанообъектов [1-4]. Одними из удачных стратегий синтеза являются жидкофазные химические способы. Большей частью наночастицы термодинамически неустойчивы и подвергаются агломерации. Для предотвращения этого неблагоприятного явления рассматривается синтез наночастиц в пористых полимерных матрицах, в частности,

ионообменных материалах, изолирующих частицы друг от друга [5-12]. Кроме того, снижается поверхностное натяжение, являющееся основной движущей силой процессов агрегации наночастиц.



Здесь R – полимерная матрица, $-SO_3^-$ – ионогенный центр, z – заряд ионов металла, Red , Ox – восстановленная и окисленная формы восстановителя соответственно, Me^0 – металл (Ag, Cu, Bi и др.). Многократное циклическое повторение реакций (1) – (3) дает возможность получить нанокомпозит с высоким содержанием равномерно распределенных частиц металла общей формулой $[R - SO_3^- H^+]_{zn} \cdot Me_n^0$, где n – число атомов металла в расчете на z моль ионогенных центров матрицы.

Наличие функциональных групп в пространственной структуре ионообменного материала гарантирует равномерное

ионообменное распределение катионов металла, поскольку именно сосредотачиваясь возле ионогенных групп, осаждаемый из них металл в виде наночастиц заполняет отдельные участки в порах и на поверхности. Локальные дефекты обуславливают большую каталитическую активность, а совместное использование металлов и различных гетероатомов дает синергический эффект [13-15]. Наличие в структуре полимерной матрицы атомов азота и кислорода приводит к появлению комплексов с ионами металлов, дополнительно способствуя зародышеобразованию, формированию первичных металлических кластеров и самоорганизации наночастиц. В свою очередь заряженные промежуточные комплексы понижают энергию системы, облегчая адсорбцию кислорода.

В результате совокупности таких процессов возникают нанокompозитные материалы, в которых наружная и внутренняя поверхность открыта для высокоэффективного проведения каталитических, электрокаталитических, химических и сорбционных процессов [16-23]. Благодаря тому, что металл находится в диспергированном состоянии в ионообменных материалах и легко доступен для окисления, нанокompозиты хорошо сорбируют молекулярный кислород в редокс-процессах. Ионообменная матрица создает специальные условия для реакции и способствует переносу кислорода к активным центрам при помощи гидрофильных и гидрофобных областей, способных растворять кислород [24, 25]. В качестве активных металлов для взаимодействия с кислородом наиболее изучены медь и серебро. Результаты исследований показывают, что скорость редокс-сорбции кислорода зависит от размера частиц металла.

В нанокompозитных материалах может проявляться размерный эффект, т.е. зависимость свойств от размера составляющих его структуры. Синтез наночастиц может осуществляться как в пористых

ионообменниках (гранулы, мембраны, волокна), так и в дендримерных оболочках. В пористых матрицах частицы занимают, как правило, микро-, мезо- или макропоры, что и определяет зачастую их конечный размер. Показана принципиально важная роль первичного размерного эффекта: размера индивидуальных наночастиц, их распределения по размерам и распределения по матрице полимера [5, 6, 12, 21, 26, 27]. Можно увидеть определенную закономерность: с ростом числа циклов ионообменного насыщения – химического осаждения меди закономерно возрастает емкость, а также растет размер частиц меди. Следовательно, оба этих размерных фактора взаимосвязаны, и рассматривать их влияние на скорость поглощения кислорода целесообразно в совокупности. Обнаружен перколяционный эффект электронной проводимости нанокompозитов, и на этой основе определена важная роль вторичного размерного эффекта: коллективного взаимодействия наночастиц. Был установлен тот порог в содержании металлического компонента, свыше которого нецелесообразно накапливать наночастицы металла в полимере, т.к. это не приводит к дальнейшему росту выхода продукта. Получен практически необходимый критерий эффективности процесса: коллективные взаимодействия наночастиц повышают эффективность процесса, но главным образом на самой первой, начальной стадии, пока взаимодействия только начинаются, в силу чего наноструктура наиболее дефектна. Важную роль играет характер распределения частиц металла по объему ионообменной матрицы [28].

Кинетическое описание окислительно-восстановительной сорбции в нанокompозитах металл-ионообменник основано на моделях с движущейся реакционной границей, применяемых для реакций с ионообменниками и редокситами. Теоретическое описание основано на модели Гельфериха, которая включает уравнение для диффузии окислителя и уравнение

движения границы реакции [29-31]. Наиболее интересны работы [5, 32] по кинетике осаждения меди в ионообменные матрицы. Кинетика удовлетворительно описывается моделью внутренней диффузии с движущейся границей химической реакции восстановления противоионов меди. Бифункциональность и размерные эффекты нанокмпозитов металл-ионообменник учитываются в моделях [5, 33].

Ионообменные пористые основы зарекомендовали себя в качестве удобных нанореакторов для синтеза нанокмпозитов с заданными характеристиками. Данные литературы за последние годы 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, является установление взаимосвязи их структуры и состояния с активностью и механизмом, чему уделяется внимание 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.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании скорости химического осаждения меди в макропористую ионообменную матрицу, определении кинетических параметров получения нанокмпозитов с различным содержанием осажденной меди.

Экспериментальная часть

Для реализации поставленных задач был использован макропористый сильно-кислотный сульфокатионообменник КУ-23 15/100 (Россия) [34]. Он представляет

собой смолу на основе сшитого полистирола со сферической формой гранул, содержащую группы сульфокислоты. Основные физико-химические характеристики ионообменника КУ-23 15/100: размер гранул 0.3-1.3 мм, площадь поверхности 30-40 м²/г, диаметр пор 10-100 нм, объем пор 0.4-0.6 см³/г, ионообменная ёмкость по противоионам водорода 1.25 ммоль-экв/см³. Высокая обменная ёмкость и оптимальный радиус зерна способствуют осаждению наночастиц металла и проведению целевого процесса. Высокая степень сшивки в сочетании с компактной структурой гранулы обеспечивают химическую и механическую стабильность данного материала.

Перед синтезом медьсодержащих нанокмпозитов сухая матрица доводилась до состояния предельного набухания (выдерживание в 2 М растворе NaCl в течение суток). Затем проводили кислотно-основное кондиционирование. Для этого ионообменник обрабатывали в динамических условиях растворами с постепенно уменьшаемой концентрацией (1.0; 0.5 и 0.25 М) HCl и NaOH из соотношения трех объемов раствора на один объем смолы. После каждого пропускания раствора кислоты/щелочи ионообменник промывался дистиллированной водой до нейтрального значения pH. В качестве основы для получения нанокмпозита медь-ионообменник использовался макропористый сульфокатионообменник в исходной водородной ионной форме в виде сферических зерен.

Процесс синтеза нанокмпозитов, содержащих дисперсную медь, можно рассматривать как процесс осаждения меди из раствора с последующим ее восстановлением. Химическое осаждение включает последовательные стадии (1)-(3) насыщения противоионами осаждаемого металла, их восстановления и перевода полученного композита в исходную ионную форму. При этом состояние металлических частиц в нанокмпозите сильно зависит от условий синтеза.

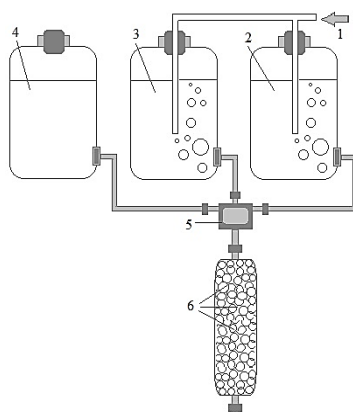


Рис. 1. Схема установки для синтеза нанокompозита медь – сульфокатионообменник: 1 – ток аргона, 2 – дистиллированная вода, 3 – раствор насыщения CuSO_4 , 4 – раствор восстановителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в NaOH , 5 – трехходовый кран, 6 – колонка с зернами подготовленного ионообменника.

Fig. 1. Scheme of the installation for the synthesis of a copper – sulfocation exchanger nano-composite: 1 – argon current, 2 – distilled water, 3 – CuSO_4 saturation solution, 4 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ solvent solution in NaOH , 5 – three-way tap, 6 – column with grains of a prepared ion exchanger.

Существуют два варианта получения нанокompозита – динамический и статический. В работе использовали оба метода: динамический для определения емкости и исследования кинетики осаждения металла, статический для микроскопических исследований границ распространения продуктов химического осаждения металла. Преимуществами синтеза в динамике является короткое время контакта раствора с зернами, и, как следствие, экспрессность метода. Для исключения воздействия градиента концентрации восстановителя по высоте колонны, применялись небольшие колонки и объем зерен, не превышающий 10 см^3 , а также низкие скорости пропускания растворов.

Основные процедуры синтеза (рис. 1):

1. Насыщение ионообменной смолы ионами металла. Раствор, в котором содержатся ионы меди 6% (масс.) CuSO_4 (молярная концентрация 0.375 М) пропускается через слой зерен ионообменника в H^+ -форме, засыпанных в колонку, снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Количество расходуемого раствора находится в соотношении 5:1 к объему смолы, время пропускания 30-40 мин. На этой стадии синтеза идёт замена противоионов водорода

ионогенных центров на эквивалентное количество ионов меди из внешнего раствора. Далее происходит отмывка ионообменника в Cu^{2+} форме от необменно поглощенного электролита дистиллированной водой сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 ч. Контроль полноты отмывки проверяется добавлением к пробе фильтрата рабочего раствора восстановителя, в этом случае не должен образовываться осадок темного цвета.

2. Восстановление до металлического состояния. Ионообменник, содержащий противоионы металла, восстанавливается свежеприготовленным раствором восстановителя в сочетании с щёлочью 6% (масс.) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (6% масс. NaBH_4) в 2.5% (масс.) NaOH . Раствор пропускается снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Соотношение объема раствора восстановителя к объему зерен 8:1, время пропускания 1 ч. Полнота восстановления смолы раствором восстановителя контролируется добавлением к пробе фильтрата рабочего раствора насыщения. Ожидается образование осадка темного цвета. Отмывка дистиллированной водой

проводится сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 ч. Для перевода нанокompозита в H^+ -форму синтезированный материал обрабатывали раствором H_2SO_4 и отмывали обескислороженной дистиллированной водой.

Числом циклов обработки регулируется количество металлической меди в ионообменнике (от 1 до 10 и выше ммоль-экв/см³). Вода и растворы кислоты, заранее в течение часа и во время пропускания через колонку с материалом обескислороживались в токе аргона Ar во избежание окисления нанокompозита. Для перевода нанокompозита в Na^+ -форму синтезированный материал обрабатывали раствором Na_2SO_4 и отмывали обескислороженной дистиллированной водой.

Ёмкость по металлу – основной параметр, определяющий максимальное в заданном цикле осаждения количественное содержание металла в нанокompозите. С целью определения количества меди в НК переводили металл в растворимое состояние и далее анализировали его концентрацию в растворе. Ёмкость по металлу определяли по следующей методике.

1. Отбирали 1 см³ нанокompозита медь-катионообменник в стеклянный химический стакан, устанавливали его на водяную баню и добавляли порциями по 10 см³ 10% азотную кислоту, пока весь металл, содержащийся в образце не перешёл в раствор, а именно когда при добавлении новой порции HNO_3 к пробе не перестал образовываться зелено-голубой раствор нитрата меди.

2. Далее все порции собирали в мерную колбу на 100 см³, объем доводили до метки дистиллированной водой.

3. Отбирали аликвоту 10 см³ и переносили её в коническую колбу, прибавляли 20 см³ дистиллированной воды и буферную смесь (20 г/дм³ NH_4Cl + 100 см³ NH_3), пока раствор не приобрел синюю окраску. Аммиачный буфер (pH 11-13)

использовали для создания щелочной среды и нейтрализации азотной кислоты.

4. Концентрацию ионов меди в анализируемом растворе определяли комплексонометрическим титрованием 0.1 моль-экв/дм³ трилоном Б и мурексидом в качестве индикатора. Добавляли мурексид до изменения цвета исходного раствора, а титрование трилоном Б проводили, пока раствор не становился малинового цвета.

Для расчёта ёмкости нанокompозита по меди и в общем случае количества осажденной меди использовали формулу:

$$\varepsilon = \frac{V_T \cdot C_T \cdot V_{p-pa}}{V_{аликвоты} \cdot V_{ио}}, \quad (4)$$

где V_T – объем трилона Б, пошедшего на титрование, см³; C_T – концентрация трилона Б 0.1 моль-экв/дм³; V_{p-pa} – объем раствора 100 см³, $V_{аликвоты}$ – объем аликвоты 5 см³, $V_{ио}$ – объем ионообменника 1 см³.

В статических экспериментах определение количества осажденного во времени металлического компонента проводили с помощью комплексонометрического титрования. Первоначально ионообменник переводили в медную форму 6% раствором сульфата меди $CuSO_4$, отмывали дистиллированной водой. В пробирках, периодически перемешивая, приводили в контакт с щелочным раствором восстановителя 6% $Na_2S_2O_4$ (6% $NaBH_4$) в 2.5% $NaOH$, быстро доставали из раствора, промывая водой, проводили комплексонометрический анализ на медь, а также делали срез зерна, помещали в капле воды на рабочую поверхность микроскопа марки Bresser LCD MICRO 5MP (Germany) с увеличением 40X.

Обсуждение результатов

Скорость осаждения металла. Исследовали процесс химического осаждения меди в сферическую ионообменную матрицу и определяли количественное содержание металла в медьсодержащем нанокompозите. Химическое осаждение меди проводили при разном времени обработки щелочным раствором восстановителя. Количество осажденной меди Q ,

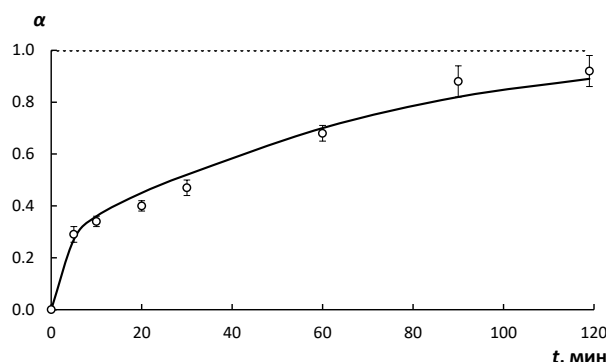


Рис. 2. Зависимость степени полноты насыщения α ионообменной матрицы металлической медью от времени эксперимента t . Условия эксперимента: раствор восстановителя $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, количество циклов осаждения меди $N = 1$

Fig. 2. Dependence of the degree of saturation of the α ion exchange matrix with metallic copper on the experimental time t . Experimental conditions: reducing agent solution $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, number of copper precipitation cycles $N = 1$

как и емкость нанокompозита по меди, рассчитывали по уравнению (4). Степень полноты осаждения меди определяли по формуле

$$\alpha = \frac{Q}{\varepsilon}. \quad (5)$$

По описанной выше методике проведен однократный процесс осаждения меди в поры матрицы КУ-23 до того момента, когда количество меди достигло постоянного значения. Емкость полученного нанокompозита по меди составила $\varepsilon = 1.30 \text{ ммоль-экв/см}^3$ в соответствии с ионообменной емкостью по противоионам водорода.

Полученная кинетическая зависимость для степени полноты осаждения металлической меди приведена на рис.2. Отмечается довольно быстрое развитие процесса химического осаждения меди из собственных противоионов макропористой сульфокатионообменной матрицы. Со временем этот процесс замедляется из-за диффузионных ограничений, которые создают осажденные в поверхностных слоях зерен сульфокатионообменника наночастицы металлической меди. Через 120 мин. степень насыщения составляет около 90% от максимально возможного насыщения. Степень заполнения ионообменной матрицы увеличивается за счет более длительного контакта зерен с щелочным раствором дитионита

натрия, вследствие чего в порах осаждается большее количество меди. Со временем процесс замедляется, ионообменник достигает полной емкости по металлу.

Скорость процесса восстановления меди не зависит от скорости внешнего потока раствора и определяется диффузией внутри зерна. Это подтверждается данными эксперимента, обработка которых проводилась в рамках математической модели внутридиффузионной кинетики с движущейся границей химической реакции [5, 30]

$$3 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - 2\alpha = \frac{6\bar{D}\gamma C_0}{R_0^2 \varepsilon} t, \quad (6)$$

где α – степень полноты осаждения меди; \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{м}^2/\text{с}$; γ – коэффициент распределения ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ между раствором и сорбентом с осажденным металлом, C_0 – концентрация ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, моль-экв/м^3 ; R_0 – радиус сферического зерна ионообменника, м ; ε – ёмкость по меди, моль-экв/м^3 ; t – время процесса, с .

По данным рис.2 рассчитывали функциональную зависимость степени полноты осаждения металла α от времени процесса t . Строили зависимость функции $y(\alpha)$ (левая часть уравнения (6)) от t для определения наклона полученной

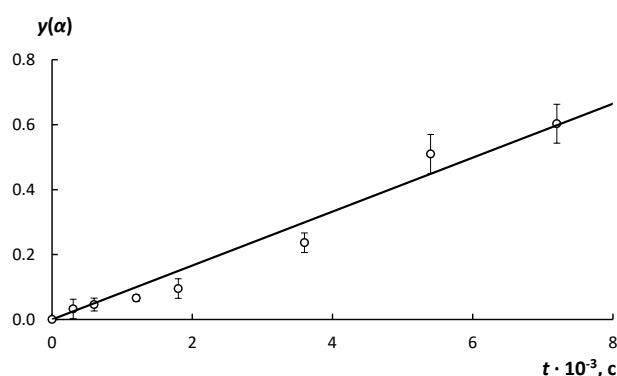


Рис. 3. Функциональная зависимость степени полноты насыщения $y(\alpha)$ ионообменной матрицы металлической медью от времени эксперимента t , рассчитанная по уравнению (6). Условия эксперимента: раствор восстановителя 0.37 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH, количество циклов осаждения меди $N = 1$.

Fig. 3. Functional dependence of the degree of saturation of the $y(\alpha)$ ion exchange matrix with metallic copper on the experimental time t , calculated according to equation (6). Experimental conditions: reducing agent solution 0.37 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH, number of copper deposition cycles $N = 1$.

прямой (рис.3). По полученному тангенсу угла рассчитывали комплексный кинетический параметр

$$\bar{D}_\gamma = \frac{tg \alpha \cdot R_0^2 \cdot \varepsilon}{6 \cdot C_0}. \quad (7)$$

Расчёт проводился по следующим данным эксперимента: $tg \alpha = 8.38 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; $R_0 = 0.0004 \text{ м}$; $\varepsilon = 1.30 \cdot 10^6 \text{ ммоль-экв/м}^3$; $C_0 = 0.74 \cdot 10^6 \text{ ммоль-экв/м}^3$. Кинетический комплекс, включающий коэффициент внутренней диффузии иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, составил $\bar{D}_\gamma = 3.9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ранее в [5] был найден кинетический комплекс \bar{D}_γ для внутренней диффузии противоионов Cu^{2+} . Для одного цикла осаждения меди он составил $4.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, значение которого характеризует замедленную диффузию противоионов меди. Результаты, приведенные на рис. 3, также указывают на внутридиффузионный механизм процесса осаждения меди. Однако теперь замедленной стадией является, скорее всего, внутридиффузионный перенос коионов восстановителя $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ к частицам прекурсора гидроксида меди в порах зерен сульфокатионообменника КУ-23, о чем свидетельствует почти на порядок более низкое значение кинетического комплекса \bar{D}_γ .

В таком случае химические стадии ионного обмена и окислительно-восстановительного превращения (1)-(3) не лимитируют скорость процесса. Однако учитывая, что окислительно-восстановительное превращение идет через собственные промежуточные стадии, фронт распространения промежуточных и конечных продуктов по порам матрицы может иметь разную скорость, о чем свидетельствуют ранее проведенные нами рентгенофазовые исследования [5].


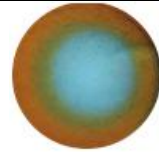
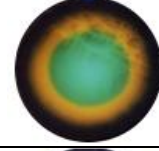
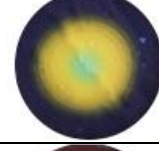
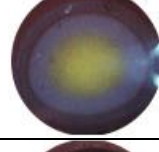


Для выяснения механизма и скорости протекания отдельных стадий ниже приведены количественные оценки для процесса осаждения меди на срезах зерен получаемых нанокомпозитов.

Механизм осаждения. Микроскопические исследования срезов зерен показали, что при использовании щелочного раствора восстановителя 6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ процесс осаждения меди постепенно развивается во времени через образование промежуточных соединений. Для сравнения был взят иной восстановитель 6% NaBH_4 с тем же процентным содержанием в растворе, что и дитионит натрия. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

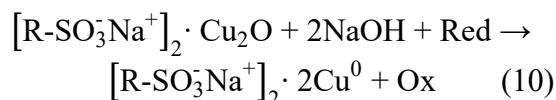
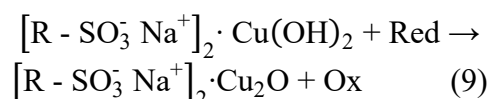
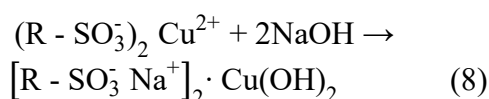
В первом случае видно, что зерно ионообменника заполняется послойно.

Таблица 1. Типичные фотографии срезов зерен и экспериментальные данные по границам продвижения слоя осажденной меди в ионообменнике КУ-23 в зависимости от времени его контакта с щелочным раствором восстановителя 6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Table 1. Typical photographs of grain sections and experimental data along the boundaries of the advance of the deposited copper layer in the KU-23 ion exchanger, depending on the time of its contact with an alkaline solution of the reducing agent 6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Время t , мин	Безразмерная пространственная координата ξ	Степень полноты осаждения α	Вид среза зерна
0	1	0	
3	0.95 ± 0.09	0.39 ± 0.04	
5	0.80 ± 0.08	0.63 ± 0.06	
10	0.72 ± 0.07	0.75 ± 0.08	
30	0.48 ± 0.05	0.93 ± 0.09	
60	0	1	
120	0	1	






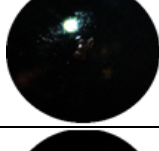
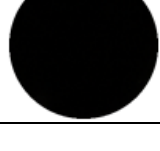
Ионы меди восстанавливаются через промежуточные соединения ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O).



Прежде всего протекает химическая реакция между смещенными с функциональных групп противоионами Cu^{2+} и коионами OH^- в поровом растворе с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а восстановление меди идет в основном из сформированного таким образом осадка. Гидроксид натрия в растворе восстановителя выпол

Таблица 2. Типичные фотографии срезов зерен и экспериментальные данные по границам продвижения слоя осажденной меди в ионообменнике КУ-23 в зависимости от времени его контакта с щелочным раствором восстановителя его контакта с раствором восстановителя 6% NaBH_4 .

Table 2. Typical photographs of grain sections and experimental data on the boundaries of the advance of the deposited copper layer in the KU-23 ion exchanger, depending on the time of its contact with an alkaline solution of the reducing agent and its contact with a solution of the reducing agent 6% NaBH_4 .

Время t , мин	Безразмерная пространственная координата ξ	Степень полноты осаждения α	Вид среза зерна
0	1	0	
3	0.60 ± 0.06	0.78 ± 0.08	
5	0.20 ± 0.02	0.92 ± 0.09	
10	0.10 ± 0.01	0.99 ± 0.10	
30	0	1	
60	0	1	
120	0	1	

няет функцию стабилизатора и способствует равномерному осаждению металла по зерну ионообменника. На начальном этапе процесса, когда зерно насыщено противоионами меди, оно имеет светло-голубую или зеленую окраску, из-за образования гидроксида меди (II). Затем под действием восстано-

вителя на срезе зерна появляется оранжевый слой Cu_2O , а на завершающем этапе – темнокоричневый слой продукта восстановления. Этот слой постепенно распространяется в глубину зерна и к 120 мин практически полностью его заполняет. Судя по данным рентгенофазового анализа [5], этот продукт и представляет собой металлическую медь с размером

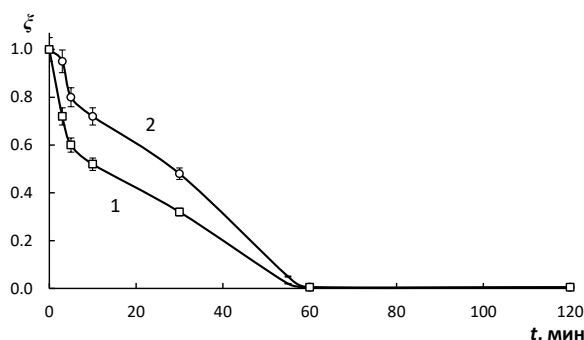


Рис. 4. Скорость распространения пространственной координаты ξ химической реакции от поверхности к центру зерна ионообменника КУ-23 в зависимости от времени в процессе восстановления меди. Восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 – граница образования Cu_2O , 2 – граница образования Cu .

Fig. 4. The propagation velocity of the spatial coordinate ξ of the chemical reaction from the surface to the grain center of the ion exchanger KU-23 as a function of time during the copper reduction process. Reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 is the boundary of Cu_2O formation, 2 is the boundary of Cu formation.

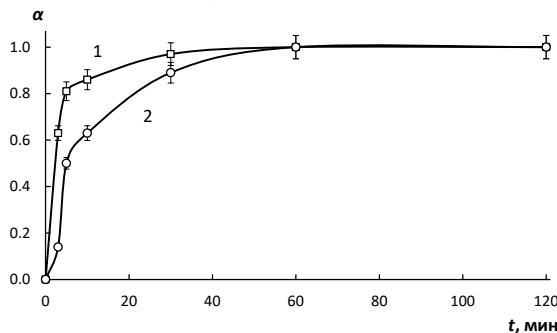


Рис. 5. Зависимость степени полноты насыщения α сульфокатионообменника КУ-23 продуктами осаждения меди. Восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 – граница образования Cu_2O , 2 – граница образования Cu .

Fig. 5. Dependence of the degree of saturation of α -sulfocation exchanger KU-23 with copper deposition products. Reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 is the boundary of Cu_2O formation, 2 is the boundary of Cu formation.

частиц порядка 20 нм. Во втором случае обнаруживается только одна граница между слоем восстановленной меди и исходным образцом, движущаяся к центру зерна.

По изображениям среза зерна находили границы R распространения продуктов реакции химического осаждения металла, рассчитывали их безразмерные значения относительно радиуса зерна $\xi = R/R_0$ и степень полноты насыщения зерна ионообменника α продуктом

$$\alpha = 1 - \xi^3. \quad (11)$$

Значения ξ и α в зависимости от времени приведены на рис. 4 и 5. Пространственные границы образования оксида

меди (I) и за ним металлической меди все более распространяются вглубь зерна, а степень полноты осаждения растет сначала относительно быстро, а потом замедляется, так как со временем происходит все более полное осаждение меди в ионообменник, в итоге зерно равномерно принимает темнокоричневый цвет. Наличие четко выраженных реакционных границ подтверждает, что именно стадия внутренней диффузии восстановителя к месту реакции является замедленной. Аналогичные изменения цвета наблюдали ранее и при осаждении меди аскорбиновой кислотой на поли-N-винилимидазол [35].

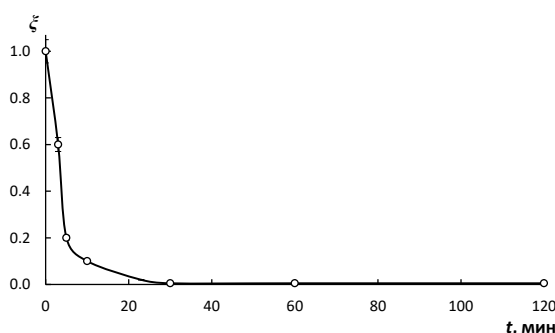


Рис. 6. Зависимость безразмерной пространственной координаты ξ от времени восстановления меди в сульфокатионообменнике КУ-23. Восстановитель NaBH_4 .

Fig. 6. Dependence of the dimensionless spatial coordinate ξ on the reduction time of copper in the KU-23 sulfocation exchanger. The NaBH_4 reducing agent.

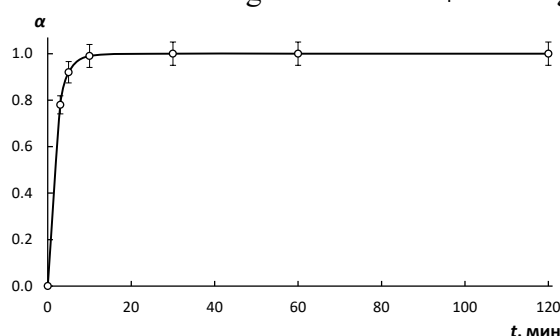


Рис. 7. Зависимость степени полноты α восстановления меди в сульфокатионообменник КУ-23 от времени. Восстановитель NaBH_4

Fig. 7. Dependence of the degree of completeness of α reduction of copper in the CU-23 sulfite exchanger on time. NaBH_4 Reducing Agent

Из сравнения данных, полученных с использованием двух различных восстановителей, можно заключить, что боргидрид натрия восстанавливает ионы меди сразу до металла, в то время как дитионит натрия – через промежуточные соединения, что и объясняет более продолжительное достижение заданной емкости нанокompозита по осажденной меди (рис. 6 и 7). Необходимо отметить экспериментально наблюдаемый факт, что при химическом восстановлении NaBH_4 происходит активное выделение водорода, которое способствует увеличению скорости лимитирующей стадии внутренней диффузии боргидрид-ионов.

Таким образом, при первой посадке меди катионообменник находится в исходной Cu^{2+} -форме. При обработке восстановителями переходит в Na^{2+} -форму, а ионы меди восстанавливаются до метал-

лического состояния и за счёт ван-дер-ваальсовых сил адсорбируются в порах и на поверхности полимерной основы возле ионогенных групп.

Поскольку низкоемкие нанокompозиты не обладают достаточной электронной проводимостью, стояла задача получения образцов с более высокой емкостью.

Емкость по металлу. Количество металлической меди можно варьировать, изменяя число циклов обработки ионообменника. На рис. 8 показаны кинетические кривые в виде зависимости количества осажденной меди от времени эксперимента для различного числа последовательных циклов осаждения N восстановителем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Из параллельного хода кинетических кривых следует, что процесс идет практически с постоянной скоростью для всех циклов. При этом количество осажденной меди растет по мере

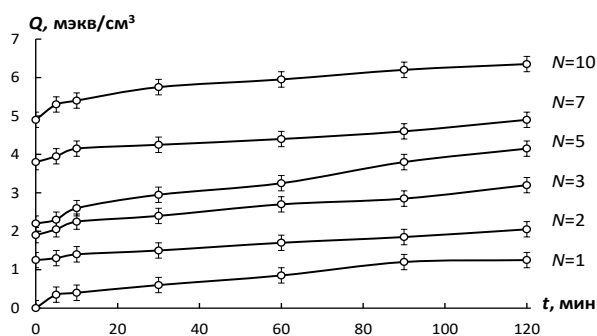


Рис. 8. Кинетические кривые зависимости количества осажденной меди Q от времени эксперимента t . Условия эксперимента: восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, количество циклов осаждения меди $N = 10$.

Fig. 8. Kinetic curves of the dependence of the amount of deposited copper Q on the experimental time t . Experimental conditions: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reducing agent, number of copper deposition cycles $N=10$.

увеличения числа циклов осаждения. Очевидно, что макропористая структура ионообменника не является препятствием для осаждения заданных количеств металла.

Наблюдения показывают, что при осаждении меди в полимерную матрицу в Na^+ -форме большая часть металла осаждается в объеме раствора, при этом в поры ионообменника осаждается недостаточно меди, поэтому ёмкость нанокомпозита по металлу характеризуется малым ростом по мере увеличения числа циклов осаждения. Это может быть связано с малым электростатическим взаимодействием катиона Na^+ с фиксированным ионом ионообменника. При переводе ионообменной смолы в H^+ -форму согласно (1) в начале каждого нового цикла ёмкость по меди значительно увеличивается. Таким образом, существенный вклад в процесс химического осаждения оказывает ионная форма катионообменной смолы, которая обеспечивает достаточно хорошее закрепление ионов меди как противоионов на функциональных фиксированных сульфогруппах и последующее их восстановление.

Заключение

Экспериментально получены кинетические кривые осаждения меди, из которых видно, что процесс осаждения идет

сначала быстро, затем замедляется и к 2 часам практически прекращается. Наличие четко выраженных реакционных границ отдельных промежуточных стадий химической реакции осаждения меди свидетельствует в пользу замедленности стадии внутренней диффузии восстановителя к месту реакции. Из сравнения срезов зерен, подвергающихся воздействию двух восстановителей, взятых в равных массовых долях, можно сделать заключение, что боргидрид натрия восстанавливает ионы меди непосредственно до металлической, а дитионит натрия – только через замедленное образование промежуточных соединений.

Значение рассчитанного по экспериментальным данным кинетический комплекс \bar{D}_y свидетельствует, что лимитирующей стадией является внутридиффузионный перенос коинов восстановителя к частицам прекурсора – гидроксида меди в порах ионообменника.

Установлено, что от цикла к циклу осаждение меди в ионообменник происходит с одинаковой скоростью, следовательно, предварительно осажденная медь не препятствует дальнейшему накоплению металла в нанокомпозите. Установлена пропорциональная связь ёмкости с числом циклов осаждения меди, которая реализуется при проведении повторных циклов осаждения в матрице со вновь

освобождающимися после восстановления металла ионогенными центрами. Установлено, что циклическое осаждение меди в ионообменник наиболее целесообразно проводить в H^+ -форме, так как в данном случае снижается вклад побочных реакций осаждения в объёме раствора восстановителя.

Список литературы/References

1. Nanocomposites: New trends and developments, Ed. Farzad E. 2nd ed. ITAvE, 2016, 514 p. <https://doi.org/10.5772/3389>
2. Sergeyeva O.V., Rakhmanov S.K. Vvedenie v nanohimiju : posobie dlja studentov him. fak. Minsk, BSU, 2009, 176 p. (In Russ.)
3. Mikhailov M.D. Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya nanochastic i nanomaterialov. Himicheskie metody polucheniya. SPb, Polytechnic University, 2012, 259 p. (In Russ.)
4. Petrii O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015; 84(2): 159-193. <https://doi.org/10.1070/RCR4438> (In Russ.)
5. Kravchenko T.A., Kalinichev A.I., Polyansky L.N., Konev D.V. Nanocomposites metal-ion-exchanger. Moscow, Nauka, 2009, 392 p. (In Russ.)
6. Kravchenko T. A., Zolotukhina E. V. Chaika M. Yu., Yaroslavtsev A. B. Electrochemistry of nanocomposites metal-ion exchanger. Moscow, Nauka, 2013, 365 p. (In Russ.)
7. Kravchenko T.A., Krysanov V.A., Krysanova T.A. Fizikohimija poverhnostnyh javlenij : uchebnoe posobie. Voronezh, Publishing House VSU, 2020, 115 p. (In Russ.)
8. Ionic Polymer Metal Composites (IP-MCs). Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles, Ed. Shahinpoor M. UK, Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 1, p. 429.
9. Domènech B., Bastos-Arrieta J., Alonso A., Macanás J., Muñoz M., Muraviev D.N. Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. In:

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.

Ion Exchange Technologies, Ed. Kilislioglu Y., 2012, Chapter 3, p. 35-72. <http://dx.doi.org/10.5772/51579>

10. Rollins H.W., Feng L., Jermaine J., Jing-Ji M., Jin-Tao L., Ming-Hu T., Darryl D.D., Ya-Ping S., Nanoscale Cavities for Nanoparticles in Perfluorinated Ionomer Membranes, *Langmuir*, 2000; 16: 8031-8036. <https://doi.org/10.1021/LA991593Y>

11. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B., Sintez i transportnye svojstva membrannykh materialov s metallichesкими chasticami medi i serebra, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008; 8(6): 887-892. (In Russ.)

12. Yaroslavtsev A.B., Correlation between the Properties of Hybrid Ion-Exchange Membranes and the Nature and Dimensions of Dopant Particles, *Nanotechnologies in Russia*, 2012; 7(9-10): 437-451. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>

13. Revina A., Busev S., Kalinitchev A., Kuznetsov M., Ponomarev A., Lebedeva M., Nanoparticles of Palladium, Platinum and Silver: Incorporation into Perfluoro-Sulfonated Membrane MF-4SK and Ionic Nafion, *Advances in Nanoparticles*, 2013; 2: 280-286. <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2013.23038>

14. Chernyshova K.F., Revina A.A., Rol' pervichnykh aktov vosstanovleniya ionov, kislorodnykh jeffektov pri ispol'zovanii raznykh metodov formirovaniya nanochastic zolota, vkljuchaja – «samoorganizaciju», *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2023; 59(5): 539-545. <https://doi.org/10.31857/S0044185623700675> (In Russ.)

15. Kuzmin A.V., Shainyan B.A., Mechanisms of catalytic electrochemical re-

- actions of oxygen reduction (ORR) and carbon dioxide reduction (CO₂RR), *Russ. Chem. Rev.*, 2023; 92 (6): 1-32. <https://doi.org/10.59761/RCR5085>
16. Antoine O., Durand R., RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions, *J. Appl. Electrochem.*, 2000; 30: 839-844. <https://doi.org/10.1023/A:1003999818560>
17. Antoine O., Bultel Y., Durand R., Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion, *J. Electroanal. Chem.*, 2001; 499: 85-94. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00492-7)
18. Selvaraju T., Ramaraj R., Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction, *Pramana – J. Phys.*, 2005; 65(4): 713-722. <https://doi.org/10.1007/BF03010459>
19. Kurysz Ya.I., Dodon O.S., Ustavytska O.O., Koshechko V.G., and Pokhodenko V.D., Electrocatalytic Properties of Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Titanium Dioxide in Oxygen Reduction Process, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012; 48(11): 1058-1064. <https://doi.org/10.1134/S1023193512110092>
20. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Flid V.R., Revina A.A., Catalytic activity of polymer-palladium metal nanocomposites in oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions, *Kinetics and Catalysis*, 2013; 54(3): 322-325. <https://doi.org/10.7868/S0453881113030179>
21. Wain A.J. Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy, *Electrochim. Acta*, 2013; 92: 383-391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.074>
22. Liu K., Song Y., Chen S., Oxygen reduction catalyzed by nanocomposites based on graphene quantum dots-supported copper nanoparticles, *International journal of hydrogen energy*, 2016; 41(3): 1559-1567. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.10.059>
23. Ni Y., Chen Z., Kong F., Qiao Y., Kong A., Shan Y., Pony-size Cu nanoparticles confined in N-doped mesoporous carbon by chemical vapor deposition for efficient oxygen electroreduction, *Electrochimica Acta*, 2018; 272: 233-241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.002>
24. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russian Chemical Reviews*, 2013; 82(5): 465-482. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n05ABEH004325>
25. Kravchenko T.A., Khorolskaya S.V., Polyanskiy L.N., Kipriyanova E.S. Investigation of the mass transfer process in metal-ion exchanger nanocomposites. In: Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application, Ed. Wang X. New York, Nova Science Publishers, 2013, pp. 329-348.
26. Kravchenko T.A., Krysanov V.A., Golovin I.A., Nanosized Complex of Metal-Ion-Exchanger Composites in the Oxygen Electrochemical Reduction, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2023; 59(3): 182-189. <https://doi.org/10.1134/S1023193523030059>
27. Kravchenko T.A., Fertikova T.E., Golovin I.A., Martynov A.E., Size and Content Effects of Copper Nanoparticles in the Ion-Exchange Matrix for Intense Steady-State Electroreduction of Oxygen Dissolved in Water, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023; 97(12): 2768-2776. <https://doi.org/10.1134/S0036024423120154>
28. Kravchenko T.A., Sakardina E.A., Kalinichev A.I., Zolotukhina E.V., Stabilization of copper nanoparticles with volume- and surface-distribution inside ion-exchange matrices, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015; 89(9): 1648-1654. <https://doi.org/10.1134/S0036024415080178>
29. Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G., Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions, *J. Inorganic Nuclear Chem.*, 1975; 37(9): 1951-

1956. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80923-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80923-7)

30. Schmuckler G., Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes, *React Polym Ion Exch Sorbents*, 1984; 2(1-2): 103-110.

31. Helfferich F.G., Hwang Y-L. Ion exchange kinetics. In: Ion Exchangers, Ed. Dorfner K. Berlin and New York, Walter de Gruyter, 1991, Chapter 6.2, p. 1276-1309. <https://doi.org/10.1515/9783110862430.1277>

32. Kravchenko T.A., Nikolaev N.I. Kinetics and dynamics of processes in redoxites. Moscow, Khimiya, 1982, 140 p. (In Russ.)

33. Kalinitehev A.I., New Model of Multicomponent Masstransfer Kinetics in Bifunctional Matrix of Nanocomposites and

Results of Simulation, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013; 49(6): 627-638. <https://doi.org/10.1134/S2070205113060051>

34. Smoly ionoobmennye. Kationity. Tehnicheskie uslovija: GOST 0298-2022. Moscow, FGBU «RST», 2022, 16 p. (In Russ.)

35. Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Pozdnyakov A.S., Study of metal-polymer copper nanocomposites using the method of UV spectroscopy, *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2021; 11(1): 165-170. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-165-170> (In Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Т.А. Кравченко – д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

T.A. Kravchenko – Dr. sci. (chemistry), prof., Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: krav2809837@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9214-7357>

О.А. Козадеров – д.х.н., доцент, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

O.A. Kozaderov – Dr. sci. (chemistry), Head of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ok@chem.vsu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

Т.Е. Фертикова – к.м.н., доцент кафедры общей гигиены, Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Российская Федерация

T.E. Fertikova – Ph.D. (medicine), associate prof., General Hygiene Department, Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: t.e.fertikova@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4370-9197>

И.А. Головин – магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

I.A. Golovin – magister, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kgolivan@yandex.ru

А.Э. Мартынов – магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

A.E. Martynov – magister, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: martynov_chem@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 11.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.