



УДК 544.72-022.532

Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации

Полянский Л.Н.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 23.07.2014 г.

Аннотация

Математическое описание макрокинематики и динамики редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник выполнено путем дополнительного введения токовой компоненты к известному решению задачи стадийного окисления наночастиц металла. Разделены в пространстве и во времени внешнедиффузионная стадия переноса кислорода (токовая компонента) и внутренние стадии диффузии и реакции (бестоковая компонента) восстановления кислорода на химически активных нанокompозитах. Проведен численный анализ динамических выходных кривых электрохимического обескислороживания воды. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных. Найдены условия выхода процесса на стационарный режим.

Ключевые слова: нанокompозиты, металл, ионообменник, кислород, редокс-сорбция, макрокинетика, динамика, электрохимическая поляризация.

A mathematical description of the oxygen redox-sorption macrokinetics and dynamics by metal-ion exchanger nanocomposites was given with current component introduction to know problem solution of the metal nanoparticles oxidation. The oxygen external diffusion (current component), internal stages diffusion and reaction (without current components) were separated in space and time. It was given a numerical analysis of dynamic curves of the water electrochemical deoxygenation. Numerical and experimental dates were correlated. Conditions of process exit to stationary regime was founded.

Keywords: nanocomposites, metal nanoparticle, ion exchanger, oxygen, redox sorption, macrokinetics, dynamics, electrochemical polarization

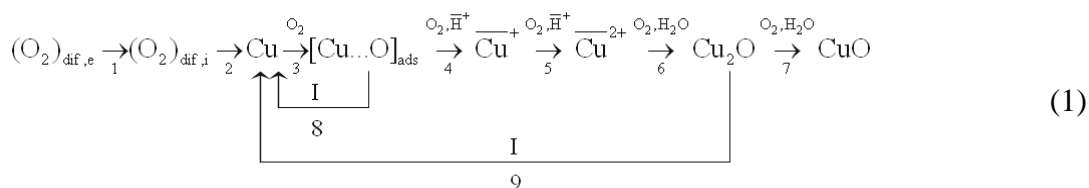
Введение

Химическая активность наночастиц в кислородной среде имеет принципиальное значение для каталитических нанозлектродов в топливных элементах и насыпных нанокompозитных электродов в обескислороживающих электролизерах. Макрокинетика и динамика восстановления кислорода на нанокompозитах металл-ионообменник достаточно строго описаны с учетом механизма окисления наночастиц металла как отдельных образований, так и коллективных образований с появлением многослойной системы продуктов окисления [1]. Коллектив наночастиц металла обеспечивает электронную проводимость и возможность их электрохимической поляризации. Восстановление кислорода протекает за счет внешнего электрического тока и в некоторой степени окисления наночастиц металла [2].

Задача настоящей работы состояла в решении вопроса о том, в каком соотношении друг с другом находятся токовая и бестоковая компоненты процесса восстановления растворенного кислорода.

Теоретическая часть

Физико-химические представления о процессе восстановления кислорода на катодно-поляризуемом нанокompозите (НК). Катодная поляризация вносит изменения в последовательность стадий восстановления кислорода. Основные стадии восстановления кислорода на катодно-поляризуемом медьсодержащем НК в H^+ -форме можно представить в виде



Помимо внешней и внутренней диффузии кислорода (1) и (2), образования хемосорбционного комплекса и его окисления (3) – (7), как и в отсутствие поляризации, в этой схеме учитываются электрохимические стадии восстановления адсорбированного кислорода и окисленных медных центров (8) и (9), протекающие в поверхностных и приповерхностных слоях зерна НК. Ввиду повышенной активности НК электровосстановление кислорода происходит на постоянно окисляющихся кислородом и восстанавливаемых током I медных центрах, потому протекание этого процесса с участием поверхностного комплекса медь-кислород представляется весьма вероятным. Химические стадии образования или окисления комплекса, предшествующие электрохимическим, могут быть медленным и определять максимальный ток по кислороду. Для НК в Na^+ -форме стадии (4) и (5) малозначимы.

Макрокинетика процесса восстановления кислорода на катодно-поляризованном нанокompозите. Основной подход в предложенной нами ранее математической модели макрокинеки восстановления кислорода без поляризации [1] состоит в том, что концентрационный профиль соответствует процессам внешней диффузии, внутренней диффузии кислорода по слоям продуктов и реакциям окисления металла на границах (рис.1а).

В отсутствие катодной поляризации процессы переноса молекулярного реагента в фазе НК и его окислительно-восстановительного превращения описываются следующей системой уравнений [1]

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} &= \bar{D}_i \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial x^2}, \\
 \frac{\partial \bar{c}'_i}{\partial t} &= \bar{D}'_i \frac{\partial^2 \bar{c}'_i}{\partial x^2} - k_1 \bar{c}'_i.
 \end{aligned} \quad (2)$$

На внешней границе композит – раствор выполняется условие равновесия

$$\bar{c}_2(t, R_0) = \gamma c_2(t, R_0) \quad (3)$$

и условие непрерывности потока кислорода

$$\overline{D}_2 \nabla \overline{c}_2(t, R_0) = D \frac{c_0 - c_2(t, R_0)}{\delta} \quad (4)$$

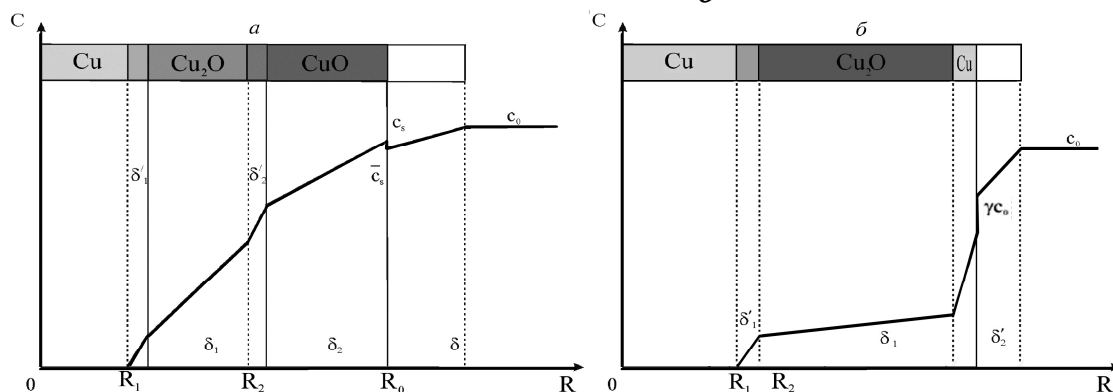


Рис. 1. Концентрационный профиль кислорода в нанокompозите без электрохимической поляризации (а) и при катодной поляризации (б). Толщины слоев: δ - внешнедиффузионного, δ'_1 - реакционных слоев, δ'_2 - оксида меди (I), δ'_2 - оксида меди (II), δ'_2 - электровосстановленной меди; R_0 , R_1 и R_2 – радиус зерна нанокompозита, координаты промежуточной и конечной стадий реакции соответственно. Концентрация кислорода в растворе c_0 .

Здесь D , \overline{D}_i , k_i - коэффициент диффузии кислорода в растворе, зерне НК и константа скорости i -стадии реакции соответственно, x – пространственная координата, t – время, R_0 – радиус зерна, через $c_2(t, R_0)$ обозначена приповерхностная концентрация окислителя c_s в растворе, а через $\overline{c}_2(t, R_0)$ – приповерхностная концентрация окислителя \overline{c}_s в сорбенте, c_i – текущая концентрация окислителя. Индекс 1 имеют величины, относящиеся к образованию слоя промежуточного продукта окисления, индекс 2 – конечного, γ - коэффициент распределения окислителя между фазами, δ - толщина внешнедиффузионного слоя.

Переходя к безразмерным координатам реакций и времени, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{d\tau} &= -\frac{d_{12}\xi_2}{Z_c}, \\ \frac{d\xi_2}{d\tau} &= -\frac{\xi_1(\xi_2 - \xi_1) + d_{11}\xi_2}{Z_c}. \end{aligned} \quad (5)$$

$\frac{R_2}{R_0} = \xi_2(CuO/Cu_2O)$, $\frac{R_1}{R_0} = \xi_1(Cu_2O/Cu)$ - безразмерные координаты реакций,

$$Z_c = \left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2) - d_{22} (\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2), \quad (6)$$

$d_{ij} = \overline{D}_i / (k_j \delta'_j R_0)$ – безразмерный комплекс кинетических констант, (7)

$\tau = 2\overline{D}_2 c_0 \gamma t / (\varepsilon R_0^2)$ – безразмерное время, $Bi = \frac{DR_0}{D_2 \delta \gamma}$ - параметр Био, отражающий

соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в общую скорость процесса.

Под δ'_j следует иметь ввиду эффективную толщину реакционного слоя, а под δ' здесь и далее следует иметь ввиду эффективную толщину диффузионного слоя, которая с учетом радиуса кривизны поверхности равна $\delta' = \delta(1 + \delta/R_o)^{-1}$.

Для учета вклада внешней диффузии, меняющейся во времени, имеем

$$\frac{c_s}{c_o} = 1 - \frac{1}{Bi} \left[\frac{\xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2)}{Z_c} \right] \quad (8)$$

В качестве критерия оценки вкладов диффузионных сопротивлений введем величину

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \frac{c_s(t)}{c_o} dt \quad (9)$$

Тогда

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \left(1 - \frac{1}{Bi} \left[\frac{\xi_2 (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2)}{Z_c} \right] \right) dt. \quad (10)$$

Очевидно, P меняется в пределах от 0 (внутридиффузионный контроль) до 1 (внешнедиффузионный контроль).

Вклад внешней диффузии существенно зависит от концентрации окислителя (рис.2), что представляет особую важность для сорбционного процесса в динамических условиях.

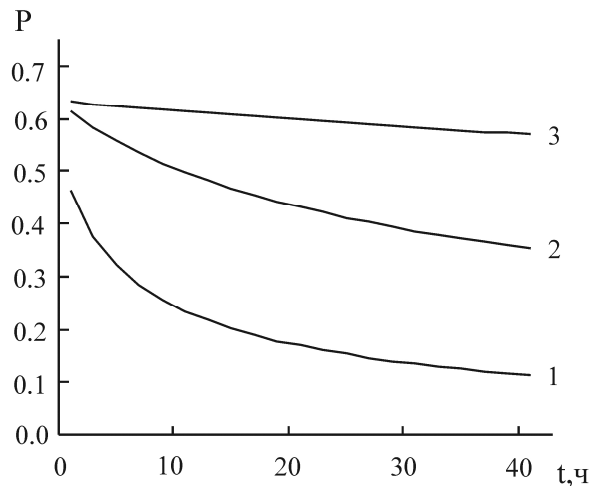


Рис. 2. Зависимость вклада внешнедиффузионного торможения P в скорость поглощения кислорода из воды тонким слоем $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)$ от времени t при различных концентрациях растворенного кислорода $c_o \cdot 10^4$ моль/л: 1 – 2.4, 2 – 0.24, 3 – 0.024; скорость протока воды $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Эта математическая модель, учитывающая все основные стадии процесса – внешнюю, внутреннюю диффузию и двухстадийную реакцию образования слоев оксидов металла, остается справедливой и для катодно- поляризуемых высокочемких материалов. В случае катодной поляризации безразмерные величины $\xi_2 \rightarrow 1$ и $d_{11} = d_{12} = d_{22}$ (рис.1б), тогда из уравнений (5) имеем

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = -\frac{d_{11}R_0}{Z_c}, \quad (11)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = 0.$$

$$\frac{c_s}{c_o} = 1 - \frac{1}{Bi} \left[\frac{(\xi_1(1-\xi_1) + d_{11} + d_{11}\xi_1^2)}{Z_c(I)} \right], \quad (12)$$

где

$$Z_c(I) = \frac{1}{Bi} (\xi_1(1-\xi_1) + d_{11} + d_{11}\xi_1^2) - d_{11}(\xi_1^2 - \xi_1 - d_{11}). \quad (13)$$

Тогда

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \left(1 - \frac{1}{Bi} \left[\frac{(\xi_1(1-\xi_1) + d_{11} + d_{11}\xi_1^2)}{Z_c(I)} \right] \right) dt \quad (14)$$

При поляризации током, близким к предельному, внутренние стадии протекают замедленно и вносят малый вклад в общую скорость процесса. Основной вклад составляет стадия внешнедиффузионного переноса кислорода. В этом случае достигается наибольшая скорость восстановления кислорода. Отсюда следует важный вывод о том, что заданный извне ток определяет уровень концентрации кислорода у поверхности зерна. И чем больше ток, тем ближе его значение к предельному, тем меньшее количество кислорода поступает внутрь зерна. При токе, близком к предельному, процесс вытесняется на поверхность, протекает быстро и близко к стационарному режиму.

Эксперимент

Наноккомпозит $Cu^0 \cdot KV-23(Na^+)$ представляет собой зернистый макропористый сульфокатионообменник $KV-23$ в натриевой ионной форме с равномерно распределенными по его объему и поверхности наночастицами меди. Равномерное распределение частиц металла достигается за счёт многократного повторения циклов ионообменного насыщения – химического восстановления.

Динамика процесса электровосстановления кислорода была исследована в двухкамерном сорбционно-мембранном электролизере специальной конструкции, схема которого приведена на рис.3. Электролизер был изготовлен из полимерного материала и состоял из катодного и анодного отделений, разделенных катионообменной мембраной МК-40. Высота ℓ зернистого слоя составляла $6 \cdot 10^{-2}$ м или $12 \cdot 10^{-2}$ м, сечение $S = 1 \cdot 10^{-4}$ м². Катодное отделение заполнялось наноккомпозитом. Катод был выполнен из медной проволоки, аноды - из графитовых стержней. Через катодное и анодное отделение пропускали 0.04 М раствор сульфата натрия, содержащий растворенный в воде кислород. Линейная скорость u прохождения раствора через зернистый слой наноккомпозита оставляла $5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Концентрацию растворенного кислорода фиксировали с помощью кислородомера марки АКПМ-01. Силу поляризующего тока подбирали таким образом, чтобы не был превышен уровень предельного тока по кислороду и не выделялся водород.

На рис. 4 приведены экспериментальные и теоретически рассчитанные выходные кривые редокс-сорбции кислорода на катодно-поляризуемом зернистом слое медьсодержащего наноккомпозита. Видно, что экспериментальные данные

расходятся с результатами расчета незначительно, что свидетельствует в пользу предлагаемой модели. На зернистом слое высотой $6 \cdot 10^{-2}$ м стационарный режим достигается только через 100 часов от начала работы из-за окисления медных центров кислородом.

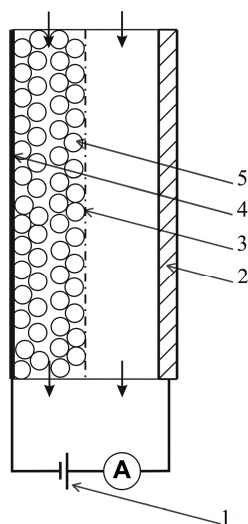


Рис. 3. Схема двухкамерного сорбционно-мембранного электролизера. 5 – нанокондит; 4 – катод; 3 – катионообменная мембрана МК-40; 2 – анод; 1 – источник тока.

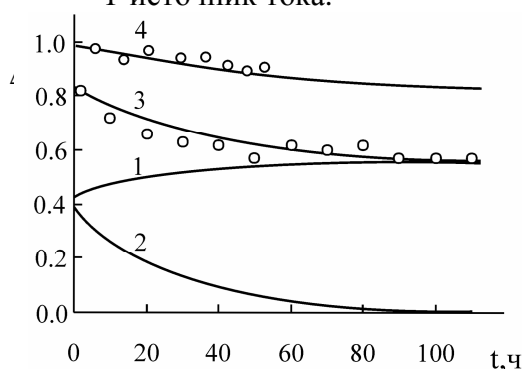


Рис. 4. Относительное поглощение кислорода $\Delta c/c_0$ на катодно поляризованном зернистом слое $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{Na}^+)$: 1 – за счет электровосстановления; 2 – за счет окисления медных наночастиц; 3 и 4 – суммарные кривые $\Delta c/c_0$. Кривые – теоретический расчет; точки – экспериментальные данные. Высота слоя $\ell \cdot 10^2$, м: 1, 2, 3 – 6, 4 – 12; $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.21$ ммоль/см³, 0.04 М раствор Na_2SO_4 , $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Обсуждение результатов

Теоретический расчет динамики редокс-сорбции кислорода при электрохимической поляризации НК и сопоставление его с экспериментом проводили, используя необходимые комплексы кинетических констант d_{11} , d_{12} , d_{22} и $\overline{D}_1\gamma$, $\overline{D}_2\gamma$ и рассчитанные по ним другие кинетические параметры процесса (табл.1).

Таблица 1. Кинетические параметры редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды наноккомпозитом $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ в Na^+ - форме в статических условиях при скорости перемешивания $u=7.7 \text{ c}^{-1}$ [1]

$\overline{D_1\gamma} \cdot 10^{10},$ $\text{м}^2/\text{с}$	$\overline{D_2\gamma} \cdot 10^{10},$ $\text{м}^2/\text{с}$	d_{11}	d_{12}	d_{22}	Bi	$\delta' \cdot 10^5, \text{м}$
3.26	2.92	0.069	1.581	1.417	208	1.3

Поскольку при катодной поляризации образуется в основном оксид промежуточной стадии окисления меди (Cu_2O), то для расчета были взяты параметры d_{11} и $\overline{D_1\gamma}$ именно данной стадии. На этом основании принималось, что $d_{11}=d_{12}=d_{22}$ и $\overline{D_1\gamma}=\overline{D_2\gamma}$. Расчет скорости продвижения первой границы $\xi_1 = R_1/R_0$ к центру зерна осуществлялся так же, как и в случае двухстадийного окисления меди в наноккомпозите в отсутствие катодной поляризации. Отличие заключалось в том, что восстановление кислорода током условно рассматривалось как периодический процесс восстановления кислорода и окисленного металла. В таком случае можно выразить скорость электровосстановления кислорода через скорость продвижения координаты $\xi_2 = R_2/R_0$. Принимая, что поверхность зерна окисляется в течение 0.01 с, а затем мгновенно восстанавливается, можно считать, что электровосстановление кислорода происходит в предельном режиме, т.е. со скоростью, соответствующей предельному току.

На рис.5 приведены расчетные выходные кривые сорбции кислорода в реакторе высотой $30 \cdot 10^{-2}$ м при времени его работы 250 ч. Как видно, в рассматриваемый промежуток времени проскок кислорода не наблюдается в отличие от его восстановления на неполяризованном слое наноккомпозита. В сравниваемых случаях различен и общий вид выходных кривых. В случае бестокового восстановления кислорода его концентрация на выходе растет до начального значения, достигающегося при полном окислении наноккомпозита.

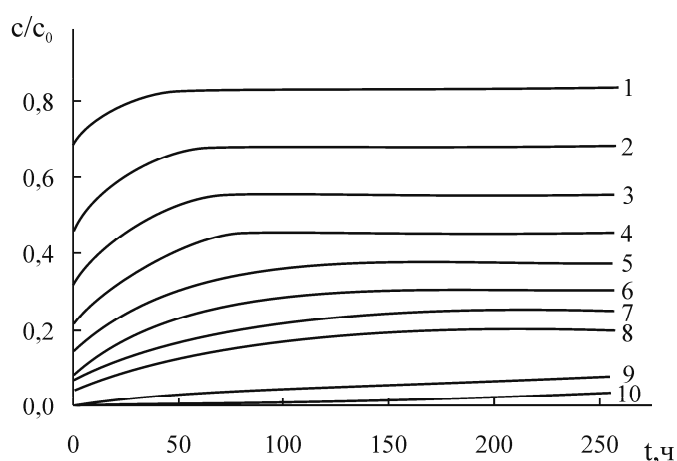


Рис.5. Выходные кривые поглощения кислорода при высоте слоя $l \cdot 10^2, \text{м}$: 1 – 1.5; 2 – 3; 3 – 4.5; 4 – 6, 5 – 7.5; 6 – 9; 7 – 10.5; 8 – 12; 9 – 18; 10 – 24. Условия моделирования: $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$, Na^+ -форма, $\mathcal{E}_{\text{Cu}^0} = 5.2 \text{ ммоль}/\text{см}^3$, $R_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, $c_0 = 7.7 \text{ мг}/\text{л}$, $u = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}/\text{с}$.

Для анализа динамики электросорбции кислорода проведено разделение токовой и бестоковой компонент процесса. В условиях катодной поляризации

предельным током суммарный вклад электрохимического (рис. 6а) и бестокового процессов (рис. 6б) определяет общее количество кислорода, поглощенного слоем нанокompозита (рис. 6в). По достижении первой границы центра зерна бестоковое восстановление кислорода прекращается и предельный ток на ступени не меняется во времени, а количество кислорода, восстановленного на слое, становится постоянным. Следовательно, для реализации стационарного режима требуется как можно меньшая высота слоя, чтобы исключить значительные концентрационные изменения.

На рис. 7 приведены теоретические кривые зависимости количества поглощенного кислорода для реактора с малой высотой ступеней ($0.5 \cdot 10^{-2}$ м) от времени. В этом случае падение концентрации Δc на каждой ступени не превышает $0.08 c_0$, что лежит в пределах допустимой погрешности эксперимента. Поэтому ступени такой высоты наиболее эффективны для электровосстановления кислорода в условиях катодной поляризации.

В табл. 2 приведены значения относительной концентрации кислорода на выходе из электролизера, поглощения кислорода и силы тока, рассчитанные для различных ступеней высотой $1.5 \cdot 10^{-2}$ м при общей высоте зернистого слоя $30 \cdot 10^{-2}$ м. Данные относятся к случаю, когда одна граница реакции продвинулась к центру зерна за счет химического восстановления кислорода, другая же работает в режиме электровосстановления. Видно, что по мере продвижения концентрационного фронта к более низким ступеням

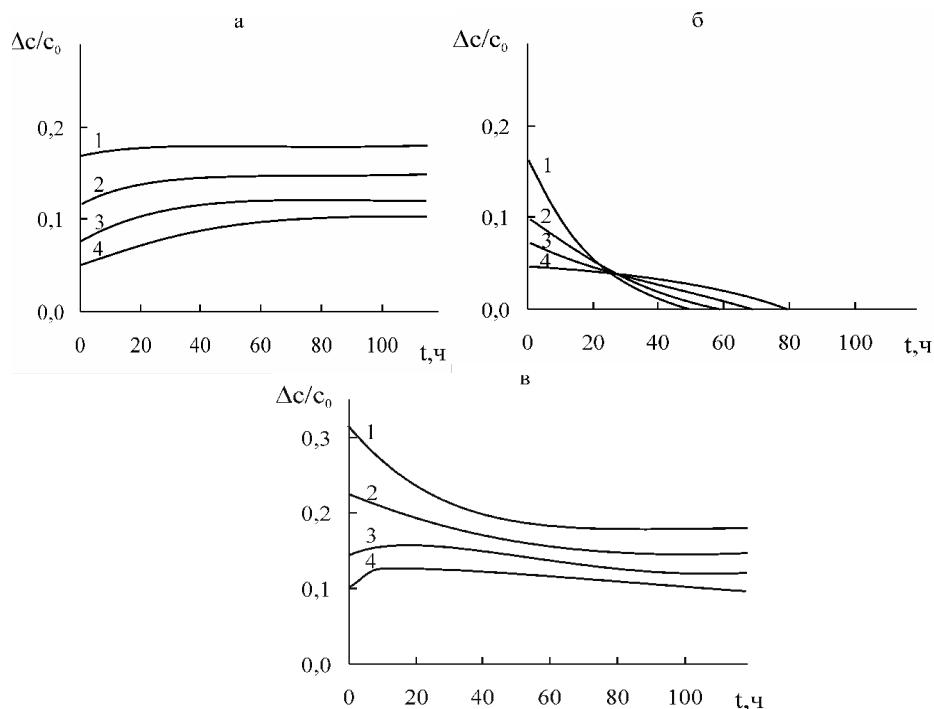


Рис.6. Зависимость относительного поглощения кислорода от времени; *а* – за счет электровосстановления; *б* – за счет окисления медных наночастиц; *в* – суммарные кривые $\Delta c/c_0$. Высота слоя $\ell \cdot 10^2$, м: 1 – (0 – 1.5); 2 – (1.5 – 3.0); 3 – (3.0 – 4.5); 4 – (4.5 – 6.0). Условия моделирования: $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$, Na^+ -форма, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.21$ ммоль/см³, $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0 = 7.7$ мг/л, $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с.

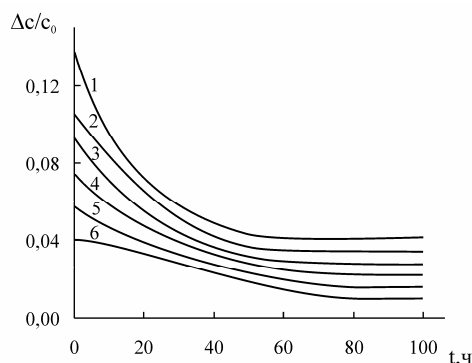


Рис. 7. Зависимость относительного поглощения кислорода $\Delta c/c_0$ от времени. Высота слоя $\ell \cdot 10^2$, м: 1 – (0 – 0.5); 2 – (0.5 – 1); 3 – (1 – 1.5); 4 – (1.5 – 2); 5 – (2 – 2.5); 6 – (2.5 – 3). Условия моделирования: $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$, Na^+ -форма, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.21$ ммоль/см³, $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0 = 7.7$ мг/л ($2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с

Таблица 2. Динамические параметры работы обескислороживающего электролизера по ступеням для параллельно протекающего химического и электрохимического восстановления кислорода при следующих условиях моделирования: $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$, Na^+ -форма, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.21$ ммоль/см³, $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0 = 7.7$ мг/л, $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с, высота отдельной ступени $1.5 \cdot 10^{-2}$ м.

Номер ступени	Относительная концентрация кислорода на выходе, c/c_0	Относительная концентрация поглощенного кислорода, $\Delta c/c_0$	Сила тока $I \cdot 10^{-3}$, А
1	0.835	0.165	24.9
2	0.696	0.139	21.0
3	0.582	0.114	17.2
4	0.485	0.097	14.6
5	0.405	0.080	12.1
6	0.338	0.067	10.1
7	0.282	0.056	8.4
8	0.236	0.046	6.9
9	0.197	0.039	5.9
10	0.164	0.033	5.0
11	0.137	0.027	4.1
12	0.114	0.023	3.5
13	0.094	0.020	3.0
14	0.076	0.018	2.7
15	0.061	0.015	2.3
16	0.048	0.013	2.0
17	0.037	0.011	1.7
18	0.028	0.009	1.4
19	0.021	0.007	1.1
20	0.016	0.005	0.8

электролизера снижается концентрация кислорода, понижается количество поглощенного кислорода и соответственно значение поляризующего тока. На 20-й ступени (т.е. при высоте реактора $30 \cdot 10^{-2}$ м) сила тока составляет меньше $1 \cdot 10^{-3}$ А.

Расчет показывает, что режим электровосстановления является предпочтительным по отношению к комбинированному электрохимическому, так как он обеспечивает более полное удаление растворенного кислорода. Однако режим предельного диффузионного тока по всему зернистому слою не может быть достигнут. Для этого потребуются ступени очень малой высоты (порядка монослоя зерен). Реально же процесс сорбции кислорода протекает в две параллельные стадии. Основная стадия – электрохимическое восстановления кислорода протекает на нанодисперсных частицах металла в поверхностных и приповерхностных слоях зерна. Наночастицы металла внутри зерна выполняют функцию дополнительных центров восстановительной сорбции кислорода и способствуют практически полному выведению кислорода из жидкой фазы. Расчет также показывает, что в динамических условиях на зернистом слое наиболее поглощение кислорода достигается при максимальном приближении поляризующего тока к предельному значению, соответствующему входной концентрации кислорода в каждом участке вдоль слоя. Тогда наибольшая глубина поглощения кислорода при сохранении максимально возможной скорости процесса будет достигаться в случае разделения зернистого слоя на минимальные по высоте ступени. В пределе процесс будет лимитироваться внешнедиффузионным переносом кислорода к частицам нанокompозита. В предельном случае внешнедиффузионного переноса кислорода к частицам НК в зернистом слое возможно перейти от численного решения задачи к аналитическому [3].

Таблица 3. Динамические параметра работы электролизера по ступеням при условии восстановления кислорода только за счет электрического тока при следующих условиях моделирования: Cu^0 -КУ-23, Na^+ -форма, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.21$ ммоль/см³, $R_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0 = 7.7$ мг/л, $u = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с, высота отдельной ступени $1.5 \cdot 10^{-2}$ м.

Номер ступени	Относительная концентрация кислорода на выходе, c/c_0	Относительная концентрация поглощенного кислорода, $\Delta c/c_0$	Сила тока, $I \cdot 10^{-3}$, А
1	0.705	0.295	44.5
2	0.496	0.209	31.5
3	0.350	0.146	22.0
4	0.247	0.103	15.5
5	0.174	0.073	11.0
6	0.122	0.052	7.8
7	0.086	0.036	5.4
8	0.061	0.025	3.8
9	0.043	0.018	2.7
10	0.030	0.013	2.0
11	0.021	0.009	1.4
12	0.015	0.006	0.9
13	0.010	0.005	0.8
14	0.007	0.003	0.5
15	0.005	0.002	0.3

Заключение

Сформированы представления об эволюции нанокompозитной системы металл-ионообменник в реакции электровосстановления кислорода как многостадийном процессе, в котором за счет катодной поляризации преобладающей становится стадия внешней диффузии кислорода и тормозится внутренний процесс химического окисления металла. Теоретически и экспериментально показана определяющая роль электрического тока как фактора выведения процесса восстановления кислорода во внешнедиффузионную область, что дает основание для реализации стационарного течения процесса на неравномерно поляризуемом зернистом слое нанокompозита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00610_a) и Министерства науки и образования РФ (грант № 675, 2014-2016 гг.).

Список литературы

1. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б. Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник. М.: Наука, 2013. 365 с.
3. Горшков В.С., Полянский Л.Н., Шинкевич Л.А., Кравченко Т.А. Редокс-сорбция на послойно катодно-поляризуемом нанокompозите металл-ионообменник // Журн. физич. химии, 2012. - Т. 86. № 12. - С.2014-2019.

Полянский Лев Николаевич – докторант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Polyanskii Lev N. – post-doctorate fellow of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh, E-mail: lev@protecgroup.ru