



УДК 544.726; 544.77

Осаждение серебра в ионообменные материалы и электровосстановление молекулярного кислорода на них

Новикова В.В., Стародубова С.П., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 1.07.2010 г.

Аннотация

Изучена реакция электровосстановления молекулярного кислорода на серебросодержащем нанокompозите на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и на компактном серебряном электроде с осажденными частицами серебра. Обнаружено, что при содержании количества осажденного металла $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 1.87$ ммоль/см³ для Ag⁰·КУ-23 и $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 3.03$ ммоль/см³ для Ag⁰·МК-40 происходит формирование сопряженной металлической системы. Спецификой протекания реакции электровосстановления кислорода на дисперсном серебре в отличие от его компактного состояния является участие протонов H⁺ в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода.

Ключевые слова: Электровосстановление, кислород, электронная проводимость, серебросодержащий нанокompозит, ионообменная матрица.

The electroreduction reaction of molecular oxygen on the silver-nanocomposite based on sulpho-cation exchanger CU-23, sulpho-cation exchange membrane MC-40 and a bulk silver electrode with deposited particles of silver was studied. It was found that at the amount of the deposited metal were $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 1.87$ mmol/cm³ for Ag⁰·CU-23 and $\varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 3.03$ mmol/cm³ for Ag⁰·MC-40 the formation of the conjugated metal system was observed. The specificity of the oxygen electroreduction reaction on dispersed silver in contrast to its bulk state is the participation of protons H⁺ in the stage when the first electron connects to the oxygen molecule.

Keywords: electroreduction, oxygen, electron conductivity, silver-containing nanocomposite, ion-exchange matrix

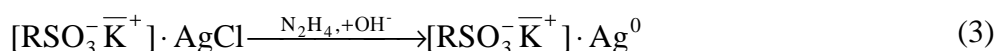
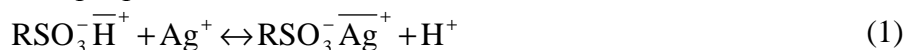
Введение

Реакция электровосстановления молекулярного кислорода привлекает большое внимание в связи с широкой распространенностью и применением данной реакции для решения многих практических задач, таких как разработка эффективных электрокатализаторов для кислородно-водородных топливных элементов, амперометрических сенсоров, создания фильтров глубокого удаления кислорода и т.д. [1-3]. В настоящее время возрос интерес к наноструктурным электродам, связанный с наличием многочисленных дефектных поверхностей раздела, позволяющих интенсифицировать электрохимические процессы. Одним из путей создания таких электродных материалов является внедрение наночастиц металлов в

ионообменные матрицы (мембраны, гранулы, волокна). Данные композиты обладают нанопористой структурой, высокой электронной проводимостью и стабильны в присутствии растворенного кислорода.

Эксперимент

При изучении реакции электровосстановления молекулярного кислорода использовали серебросодержащий нанокompозит на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и компактный серебряный электрод с осажденными дисперсными частицами серебра. Химическое осаждение серебра в ионообменные носители заключалось в чередовании циклов ионообменного насыщения-восстановления, включая промежуточную стадию формирования хлорида серебра:



Наличие промежуточной стадии (2) – образование труднорастворимой соли AgCl обусловлено более полным восстановлением ионов серебра гидразином из соли, чем из свободного состояния.

Так же в работе электрохимическим методом проводилось осаждение дисперсных частиц серебра на компактный серебряный электрод с помощью восстановления анодно-сформированной оксидной пленки Ag₂O различной толщины (25 нм и 100 нм).

Измерения электронной проводимости серебросодержащего нанокompозита на основе сульфокатионообменника КУ-23 и сульфокатионообменной мембраны МК-40 проводили при комнатной температуре с использованием прижимных медных дисков согласно методике [4]. Образцы композита серебро-ионообменная матрица высушивали под вакуумом до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. для максимального снижения ионной проводимости.

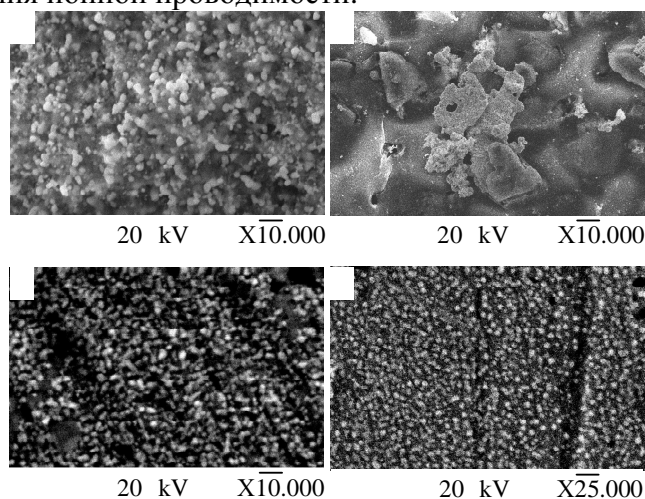


Рис. 1. Электронные микрофотографии исследуемых образцов: а – срез гранулы композита Ag⁰·КУ-23, ε_{Ag⁰} = 3.70 ммоль/см³; б – поверхность Ag⁰·МК-40, ε_{Ag⁰} = 8.40 ммоль/см³; дисперсные серебряные электроды, полученные восстановлением пленки Ag₂O толщиной 25 нм (в) и 100 нм (г)

Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1 и табл. 1) показывают, что размер частиц серебра составил 650 нм для $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и 4.8 мкм для $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$. Согласно рентгенографическим исследованиям размер частиц серебра составил более 100 нм. На серебряном электроде, полученном восстановлением оксидной пленки толщиной 100 нм и 25 нм, преобладают частицы серебра размером 220 нм и 110 нм соответственно.

Таблица 1. Зависимость размера частиц на исследуемых материалах, где $d_{\text{Ag}}^{\text{СЭМ}}$ и $d_{\text{Ag}}^{\text{РГ}}$ - размер частиц серебра, определенный методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенографического анализа

Исследуемый материал	$d_{\text{Ag}}^{\text{СЭМ}}$	$d_{\text{Ag}}^{\text{РГ}}$
$\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$	650 нм	>100 нм
$\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$	4.8 мкм	>100 нм
Ag^0 частицы, полученные восстановлением Ag_2O толщиной 100 нм	220 нм	—
Ag^0 частицы, полученные восстановлением Ag_2O толщиной 25 нм	110 нм	—

Результаты и обсуждения

Полимерная цепь ионообменной матрицы (КУ-23 и МК-40) не обладает электронной проводимостью из-за отсутствия сопряженных π -связей. Поэтому внедрение серебра в сульфокатионообменные материалы (мембрана, зернистый ионообменник) позволяет создать композиты, обладающие не только ионной, но и электронной проводимостью. Зависимость электронной проводимости композитов σ от количества внедренного металла $\varepsilon_{\text{Ag}^0}$ представлена на рис.2.

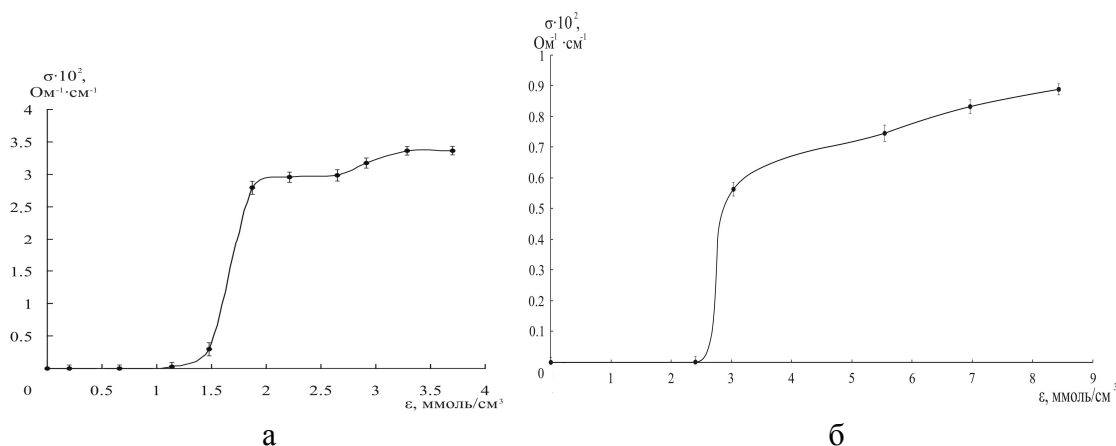


Рис. 2. Зависимость электронной проводимости композита серебро – ионообменная матрица от количества осажденного металла:
а – $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$; б – $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$

Вначале серебросодержащие композиты оказываются практически непроводящими, что указывает на разобщенность металлических частиц и отсутствие электронного обмена между ними. При достижении количества осажденного металла $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 1.87$ ммоль/см³ для $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и $\varepsilon_{\text{Ag}^0} = 3.03$ ммоль/см³ для $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$

происходит резкое увеличение электронной проводимости, соответствующее формированию сопряженной металлической системы и возникновению электронной проводимости.

Осажденные частицы серебра объединяются в объемные образования внутри непроводящей полимерной матрицы и формируют единый перколяционный кластер проводящих частиц [5].

Различное состояние электрода при положительном и отрицательном направлении сканирования потенциала приводит к появлению гистерезиса на поляризационных кривых. В случае компактного серебряного электрода и для дисперсных частиц серебра, осажденных на компактном электроде (рис. 3 а, б), ток обратной кривой выше (положительный гистерезис), так как поверхность, освобожденная от оксидов, обладает большей катодной эффективностью. Для композитов (рис. 3 в-е) наблюдается наличие отрицательного гистерезиса, что связано с уменьшением концентрации кислорода в приповерхностном слое, вследствие его частичного стока в поры.

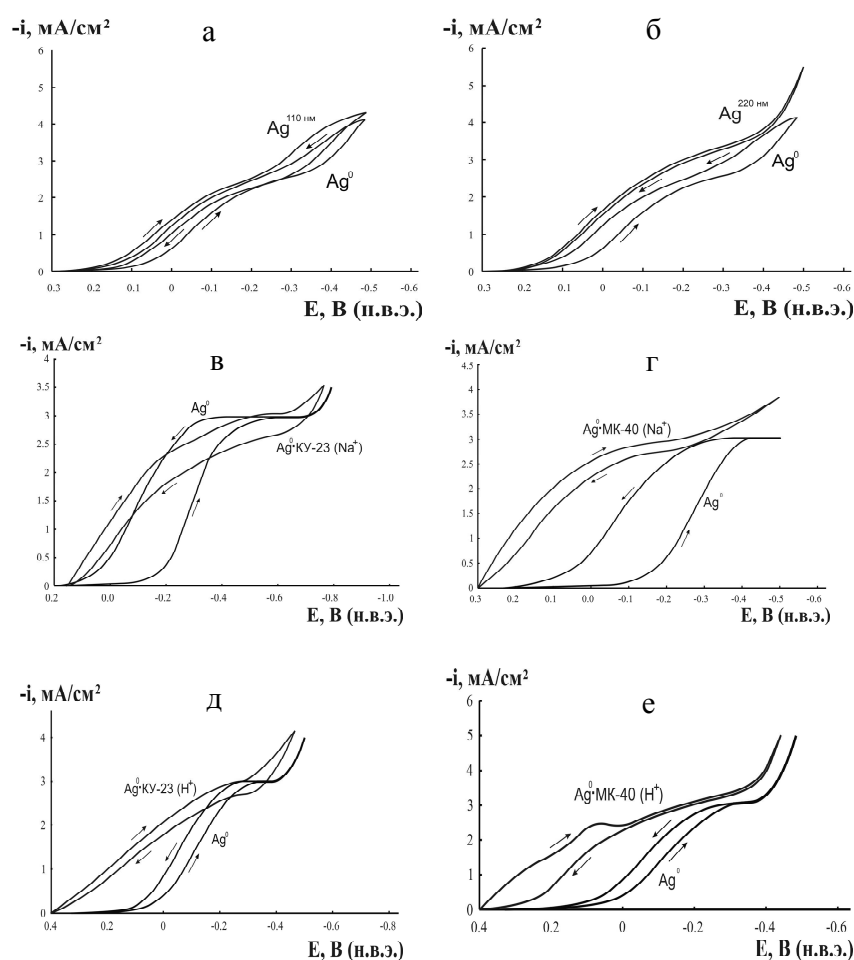
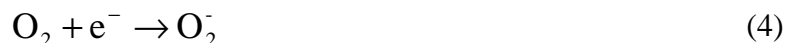
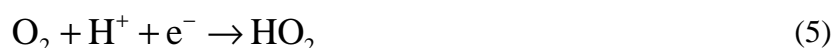


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на компактном серебряном электроде Ag^0 и на композитах: дисперсные серебряные электроды, полученные восстановлением пленки Ag_2O толщиной 25 нм (а) и 100 нм (б); в, д – $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$, $\epsilon_{\text{Ag}^0} = 3.70$ ммоль/ cm^3 ; г, е – $\text{Ag}^0\cdot\text{МК-40}$, $\epsilon_{\text{Ag}^0} = 8.40$ ммоль/ cm^3 ; а, б – $0.56 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.44 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 1; в, г – $0.10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; д, е – $0.10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Приведенные значения тафелевских наклонов на исследуемых материалах (табл. 2) соответствуют замедленной стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода:



Высокая концентрация противоионов H^+ в серебросодержащей матрице ($c_{\text{H}^+} = 1.2 \text{ ммоль/см}^3$), приводит к увеличению потенциала полуволны электровосстановления кислорода в сравнении с Na^+ -формой от $\sim 0.106 \text{ В}$ до $\sim 0.232 \text{ В}$, свидетельствующему об участии противоионов H^+ в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода (табл. 3). При восстановлении кислорода на дисперсном серебре с размером частиц 220 нм в стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода также участвует ион водорода, на это указывает порядок реакции по H^+ , равный 0.50 ± 0.02 :



Порядок исследуемой реакции по молекулярному кислороду на изучаемых материалах, также как и на компактном серебряном электроде, близок к 1, что подтверждает отсутствие диссоциативного механизма.

Линейная зависимость предельного диффузионного тока по кислороду i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения ω электрода указывает, что процесс лимитируется внешней диффузией (рис. 4).

Таблица 2. Тафелевские наклоны поляризационных кривых электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном и компактном серебре

Исследуемый материал	dE/dlgi, В	
	Na^+ -форма	H^+ -форма
Ag^0	0.13	0.17
$\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$	0.13	0.32
$\text{Ag}^0 \cdot \text{МК-40}$	0.18	0.16
Ag^0 с частицами серебра, $d(\text{Ag})=220\text{нм}$	–	0.12
Ag^0 с частицами серебра, $d(\text{Ag})=110\text{нм}$	–	0.12

Таблица 3. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ и разность $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{H}^+) - E_{1/2}(\text{Na}^+)$ в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на композитах в H^+ -форме и Na^+ -форме. Обратный ход поляризационной кривой

Исследуемый материал	$E_{1/2}, \text{В}$		$\Delta E_{1/2}, \text{В}$
	H^+ -форма	Na^+ -форма	
$\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$	0.136	-0.096	0.232
$\text{Ag}^0 \cdot \text{МК-40}$	0	0.106	0.106

Для компактного серебряного электрода зависимость $i_{\text{lim}} - \omega^{0.5}$ экстраполируется строго в ноль, в то время как для серебросодержащего нанокompозита на основе сульфокатионообменника КУ-23, сульфокатионообменной мембраны МК-40 и для компактного серебряного электрода с осажденными дисперсными частицами серебра размером 220 нм и 110 нм данная зависимость отсутствует, что указывает на существование иных стадий (внутренняя диффузия, адсорбция), кроме внешней диффузии.

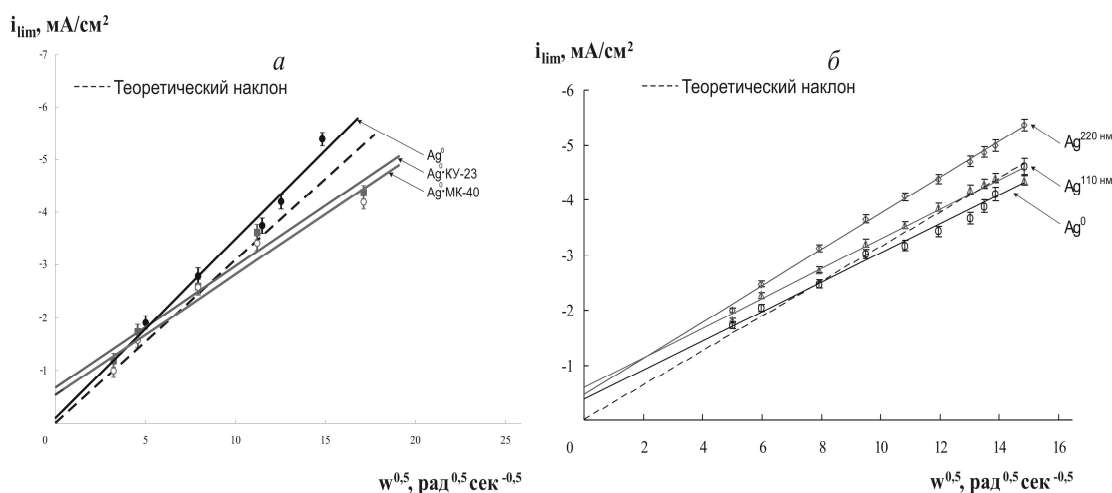


Рис. 4. Зависимость предельного тока i_{lim} электровосстановления молекулярного кислорода от корня квадратного из скорости вращения ω дискового электрода: а – 0.10 М Na_2SO_4 ; б – 0.56 М H_2SO_4 +0.44 М Na_2SO_4 , рН 1

Заключение

Химическим осаждением серебра в ионообменные матрицы созданы серебросодержащие наноконпозиты на основе сульфокатионообменника КУ-23 и сульфокатионообменной мембраны МК-40. Так же в работе электрохимическим методом проводилось осаждение дисперсных частиц серебра на компактный серебряный электрод с помощью восстановления анодно-сформированной оксидной пленки Ag_2O различной толщины (25 нм и 100 нм). Согласно рентгенографическим исследованиям и сканирующей электронной микроскопии размер частиц серебра осажденных на исследуемые материалы находится в нанометровом масштабе. Установлено, что спецификой протекания реакции электровосстановления кислорода на дисперсном серебре в отличие от его компактного состояния является участие протонов H^+ в стадии присоединения электрона к молекуле кислорода, что приводит к уменьшению перенапряжения кислородной реакции на серебросодержащих ионообменных матрицах (КУ-23, МК-40).

*Работа выполнена при финансировании РФФИ
(грант № 10-08-91331-НННО_а)*

Список литературы

1. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н. А. Электрохимическое восстановление кислорода // Успехи химии. 1965. Т.34. № 10. С. 1697-1719.
2. Гринберг В.А. и др. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов // Электрохимия. 2007. Т.43. № 1. С. 77-86.
3. Ван М., Ксу Кс., Гао Ж., Жиан Н., Чен Я. Электрокаталитическое восстановление O_2 на электроде из пиролитического графита, модифицированном новым комплексом меди (II) с лигандами: 2-[бис(2-аминоэтил) амино] этанолом и имидазолом // Электрохимия. 2006. Т.42. № 8. С. 975-979.
4. Пак В.Н., Соломатина О.Ю., Буркат Т.М., Тихомирова И.Ю. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. № 1. С. 1-3.

5. Шиловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416с.

Новикова Виктория Васильевна - аспирант 1 года обучения, ВГУ, Воронеж

Стародубова Светлана Павловна - Магистрант 1 года обучения, ВГУ, Воронеж

Чайка Михаил Юрьевич - Старший научный сотрудник кафедры физической химии, ВГУ, Воронеж

Кравченко Тамара Александровна - д.х.н., профессор. ВГУ, Воронеж

Novikova Viktoria V. - year post-graduate courses, Voronezh State University, Voronezh

Starodubova Svetlana P. - Master student 1 year, Voronezh State University, Voronezh

Chayka Mikhail Ju. - Senior member of staff of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh

Kravchenko Tamara A. - Doctor of chemical sciences, professor, Voronezh State University, Voronezh



УДК 582:615.322

Ключевые биологически активные вещества фитопрепаратов на основе растений рода Копеечник

Федорова Ю.С., Сухих А.С., Кузнецов П.В.

Кемеровская государственная медицинская академия, Кемерово

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Комплексом хроматографических методов с использованием высоко эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и газожидкостной хроматографией с масс-спектрометрической детекцией (ГЖХ-МС), определены основные типы биологически активных веществ содержащиеся в фитопрепаратах приготовленных на основе некоторых видов Копеечников (К. забытый, К. чайный, К. альпийский).

Ключевые слова: биологически активные вещества, растения рода Копеечник

The complex chromatography methods with use of highly effective liquid chromatography (HPLC) and газожидкостной a chromatography with mass spectrometer детекцией (GLC-MS), defines the basic types of biologically active substances containing in phytopreparations prepared on the basis of some kinds Hedysarum (*H. neglectum*, *H. theinum*, *H. alpinum*).

Keywords: biologically active substances, plants of a sort of Hedysarum

Введение

Сегодня в мировой практике лекарственное растительное сырье и фитопрепараты из различных видов Копеечника (род *Hedysarum* сем. *Fabaceae*) содержат уникальный компонентный состав различных типов растительных БАВ. Среди них, по данным [1], среди первичных метаболитов определены: аминокислоты, углеводы, липиды, жирные кислоты. Среди вторичных метаболитов найдены: