



УДК 544.653-022.532; 544.726

Динамика редокс-сорбции кислорода металл (Ag, Cu) - ионообменными нанокompозитами при катодной поляризации

Вахнин Д.Д., Горшков В.С., Полянский Л.Н.,
Кравченко Т.А., Крысанов В.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» Воронеж

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Исследована динамика редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды на зернистом слое нанокompозитов металл (Ag, Cu)-сульфокатионообменник КУ-23 в режиме гальваностатической катодной поляризации предельным диффузионным по кислороду током. Показана возможность стационарного процесса. Содержание кислорода в воде на выходе из зернистого слоя серебросодержащего нанокompозита близко к теоретически рассчитанному по модели внешнедиффузионного переноса, а для медьсодержащего нанокompозита концентрация кислорода ниже, что связано с химической активностью наночастиц меди.

Ключевые слова: редокс-сорбция, молекулярный кислород, нанокompозит.

Dynamics of oxygen redox-sorption by metal (Ag, Cu) – ion exchange nanocomposites during cathodic polarization

Vakhnin D.D., Gorshkov V.S., Polyanskii L.N.,
Kravchenko T.A., Krysanov V.A.

Voronezh State University, Voronezh

The dynamics of molecular oxygen redox-sorption from water by granular layer nanocomposites metal (Ag, Cu) - sulfo cation exchanger KU-23 cathodic galvanostatic polarization oxygen limiting diffusion current mode is studied. The possibility of a stationary process is shown. Oxygen concentration in water at the outlet of the granular bed of silver nanocomposite is close to the theoretically calculated by external diffusion model, and for copper-containing nanocomposite oxygen concentration is lower due to the chemical activity of copper nanoparticles.

Keywords: redox-sorption, molecular oxygen, nanocomposite.

Введение

Композитные материалы дисперсный металл – ионообменный носитель весьма перспективны по причинам сравнительной простоты синтеза и бифункциональности. Химические и электрохимические свойства нанокompозитов существенно зависят от природы как металлического компонента, так и ионообменной матрицы [1, 2]. Данные материалы находят широкое применение в реакции восстановления кислорода. На катодно поляризуемом зернистом слое

металл-ионообменника, помимо химического восстановления кислорода наночастицами металла, протекает электровосстановление, в силу чего повышается эффективность редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода [3]. В решении проблемы глубокого удаления кислорода заинтересованы такие отрасли промышленности, как химическая, теплоэнергетическая, радиотехническая, микроэлектронная, атомная, космическая и фармацевтика [4-6].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния металлического (Ag, Cu) компонента, ионной формы полимерной матрицы на динамику восстановительной сорбции растворенного молекулярного кислорода из воды на нанокompозитах металл-ионообменник при катодной поляризации.

Эксперимент

Исследование процесса редокс-сорбции кислорода проводили на гранулированных нанокompозитах серебра и меди на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100С (размер пор 5-100 нм, размер зерен 1.0÷1.2 мкм). Восстановление металлов из водных растворов солей проводили различными восстановителями по известным методикам [1]. Составы растворов ионообменного насыщения и восстановителей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Составы растворов ионообменного насыщения и восстановления металла в ионообменной матрице КУ-23.

Металл	Раствор ионообменного насыщения (прекурсор)	Раствор восстановителя
Ag	0.187 М AgNO ₃ (1.6 М KCl)	0.185 М N ₂ H ₄ , 1 М NaOH
Ag	0.187 М AgNO ₃	0.08 М NaBH ₄ , 1.05 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO ₄	0.375 М Na ₂ S ₂ O ₄ , 0.675 М NaOH
Cu	0.375 М CuSO ₄	0.08 М NaBH ₄ , 1.05 М NaOH

Средний размер кристаллитов металлов находили методом рентгенофазового анализа (РФА). Получение рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α-излучением в интервале углов 2θ=10-110° методом сканирования по точкам с шагом 0.1° и временем накопления 6 секунд. Выбор емкости по металлу (табл. 2) проведен с учетом порога перколяции электронной проводимости серебро- и медьсодержащих нанокompозитов [7]. В ходе электрохимических исследований использовались композиты с 7 посадками серебра и 10 посадками меди в полимерной матрице с разной ионной формой (H⁺ и Na⁺).

Таблица 2. Емкость по металлу ϵ_{Me^0} нанокompозитов Ag⁰·КУ-23 и Cu⁰·КУ-23. Ионообменная емкость по противоионам водорода $\epsilon_{H^+} = 1.25$ ммоль-экв/см³.

Нанокompозит	Восстановитель металла	Емкость по металлу ϵ_{Me^0} , ммоль-экв/см ³
Ag ⁰ ·КУ-23	N ₂ H ₄	4.9±0.1
Ag ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	5.2±0.2
Cu ⁰ ·КУ-23	Na ₂ S ₂ O ₄	9.5±0.1
Cu ⁰ ·КУ-23	NaBH ₄	9.0±0.2

Для исследования динамики редокс-сорбции молекулярного кислорода на зернистом слое нанокompозита использовали одноступенчатый электролизер, схема

которого представлена на рис. 1. Высота зернистого слоя нанокompозита составила $6 \cdot 10^{-2}$ м, полный объем загрузки $6 \cdot 10^{-6}$ м³, расстояние между катодом и мембранами $5 \cdot 10^{-3}$ м, сечение слоя нанокompозита $S=1 \cdot 10^{-4}$ м², общая высота слоя нанокompозита $L=6 \cdot 10^{-2}$ м. Проток воды через электролизер организован снизу вверх.

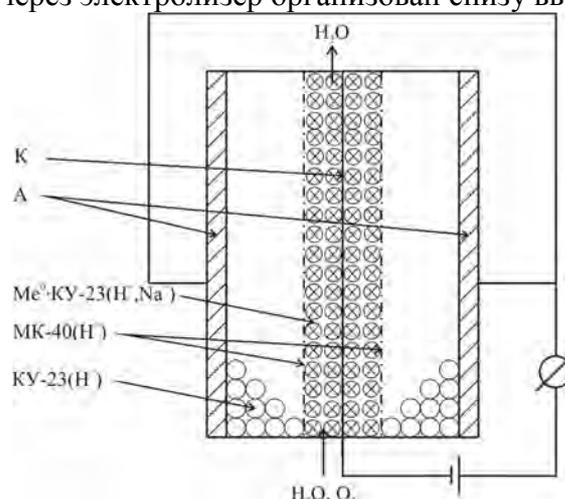


Рис. 1. Схема трехкамерного одноступенчатого электролизера с насадкой нанокompозита в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде:

К – медный проволочный катод, А – графитовые аноды, МК-40 – сульфокатионообменная мембрана в Н⁺-форме, КУ-23 – гранулированный сульфокатионообменник в Н⁺-форме, нанокompозит Me⁰(Ag⁰, Cu⁰)·КУ-23 – в Н⁺- или Na⁺-форме.

Содержание кислорода на выходе из ячейки определяли с помощью анализатора кислорода АКПМ-01, экранированного от внешних магнитных полей. Водородный показатель воды измеряли с помощью иономера Анион 4100. Электрохимическую ячейку поляризовали источником питания постоянного тока Б5-47. Силу поляризующего тока задавали таким образом, чтобы не был превышен уровень предельного тока по кислороду и реально не выделялся водород. Продолжительность экспериментов составляла 35 ч. Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента путем непрерывной аэрации кислородом воздуха. В работе применялись реактивы марки х.ч. и растворы, приготовленные на дистиллированной воде.

Для расчета силы поляризующего тока был использован теоретический подход. Параметры работы электролизера рассчитаны по модели внешнедиффузионного переноса кислорода [8]. Плотность предельного диффузионного тока находили по формуле

$$i_{\text{lim}} = \frac{zFDc_0}{\delta} \left(1 + \frac{\delta}{R_0} \right), \quad (1)$$

где z – число электронов, участвующих в реакции, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии молекулярного кислорода в воде, c_0 – концентрация кислорода в растворе, δ – толщина внешнего диффузионного слоя, R_0 – радиус зерна нанокompозита.

При гальваностатической поляризации максимально допустимая плотность стационарного тока i_{st} не может превышать плотность предельного диффузионного тока на конце зернистого слоя высотой L . В таком случае относительная

концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя и плотность стационарного тока выражаются соотношением

$$\frac{c(L)}{c_0} = \frac{i_{st}(L)}{i_{lim}(0)} = \frac{1}{1+AL}, \quad (2)$$

а сила стационарного тока

$$\frac{I_{st}(L)}{I_{com}} = \frac{AL}{1+AL}. \quad (3)$$

Здесь $i_{lim}(0)$ - плотность предельного диффузионного тока по кислороду в лобовом слое зерен (на входе) I_{com} – полный ток, необходимый для восстановления всего кислорода, поступающего на колонку,

$$I_{com} = zFSuc_0, \quad (4)$$

коэффициент A

$$A = \frac{3\chi i_{lim}(0)}{zFuR_0c_0}, \quad (5)$$

S – сечение катодной камеры, χ – доля объема, занимаемая зернами в катодной камере, u – скорость протока воды.

Расчитанные параметры работы электролизера приведены в табл. 3. Расчет параметров для различных скоростей протока воды выполняли, используя соотношение [9]

$$\frac{u_1^{1/3}}{u_2^{1/3}} = \frac{\delta_2}{\delta_1}. \quad (6)$$

Таблица 3. Расчетные показатели электровосстановления кислорода на зернистом слое нанокompозита металл-ионообменник с различной скоростью протока воды: $\chi=0.63$, $R_0=6 \cdot 10^{-4}$ м, $c_0=2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³

Линейная скорость протока $u \cdot 10^2$, м/с	Плотность предельного тока в лобовом слое $i_{lim}(0)$, А/м ²	Общий ток, расчет по уравнению (4) $I_{com} \cdot 10^3$, А	Постоянная в уравнении (5) $A \cdot 10^2$, м ⁻¹	Стационарный ток, расчет по уравнению (3) $I_{st}^{calc} \cdot 10^3$, А	Относительная концентрация кислорода на выходе, расчет по уравнению (2) $c(L)/c_0$
0.230	1.00 [8]	22.8	0.151	10.8	0.52
0.083	0.80	8.5	0.327	5.6	0.34
0.028	0.65	2.9	0.788	2.4	0.17

С увеличением скорости протока воды происходит уменьшение толщины диффузионного слоя вокруг каждого сферического зерна нанокompозита, вследствие чего происходит повышение плотности предельного диффузионного тока, что в свою очередь уменьшает постоянную A . Таким образом, при увеличении скорости протока воды возрастает также концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя нанокompозита.

Обсуждение результатов

При гальваностатической поляризации зернистого слоя стационарным током от катода концентрация кислорода по высоте электролизера изменяется линейно согласно уравнению (2). В таком случае задать ток, равный предельному

диффузионному, возможно лишь исходя из концентрации кислорода на выходе из слоя нанокompозита, поскольку превышение тока будет приводить к электролитическому разложению воды с выделением газообразного водорода. При поляризации зернистого слоя предельным током для его нижней части на всей остальной части слоя процесс восстановления кислорода будет проходить в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, в результате чего вклад будут вносить не только внешние, но и внутренние стадии, протекающие в нанокompозите.

Выходные кривые редокс-сорбции растворенного в воде кислорода и pH воды на выходе при катодной поляризации сплошного зернистого слоя нанокompозитов $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ и $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ в H^+ - и Na^+ -формах, полученных разными восстановителями, представлены на рис. 2 и 3. Проведение процесса на нанокompозитах $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ показывает удовлетворительное совпадение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами (рис. 2а). Уровень концентрации кислорода на выходе из слоя мало отличается от рассчитанного. Изменение водородного показателя воды от времени эксперимента имеет выраженную зависимость от состояния ионной формы матрицы (рис. 2б). Для композитов в H^+ -форме pH воды на выходе остается на уровне значений исходной воды. Композиты, взятые в Na^+ -форме, в начале эксперимента подщелачивают воду до pH 9.5. С течением времени pH среды снижается практически до уровня входящей в электролизер воды.

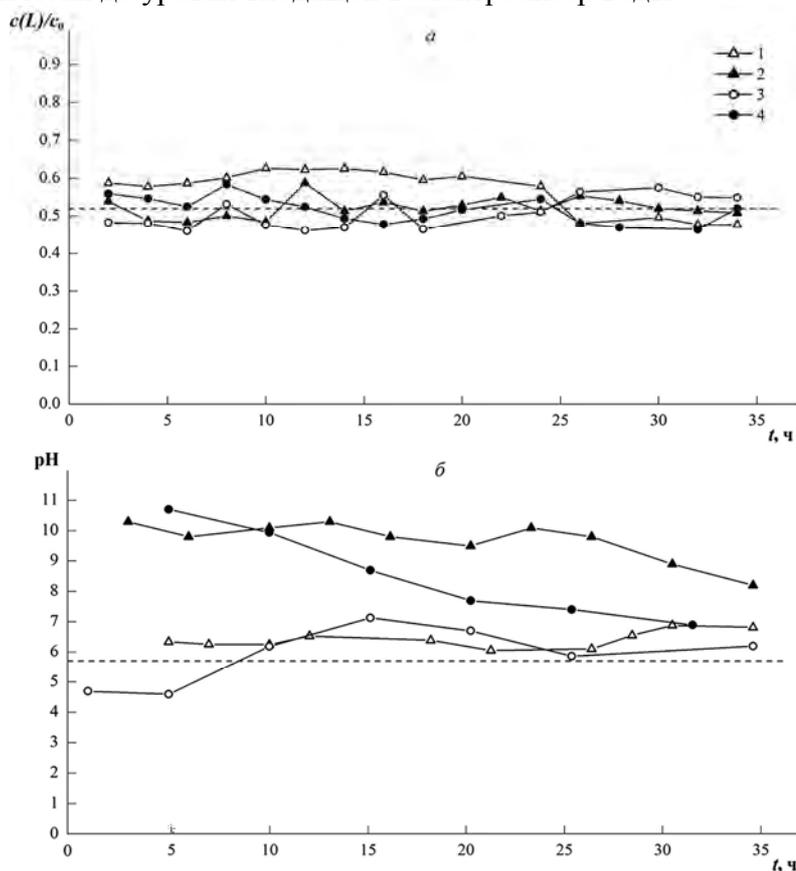


Рис. 2. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(L)/c_0 - t$ (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$: 1 – H^+ -форма, 2 – Na^+ -форма, восстановитель – N_2H_4 ; 3 – H^+ -форма, 4 – Na^+ -форма, восстановитель NaBH_4 . Пунктиром обозначены: а – относительная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (2); б – pH исходной воды. Скорость протока воды $u=0.23\cdot 10^{-2}$ м/с.

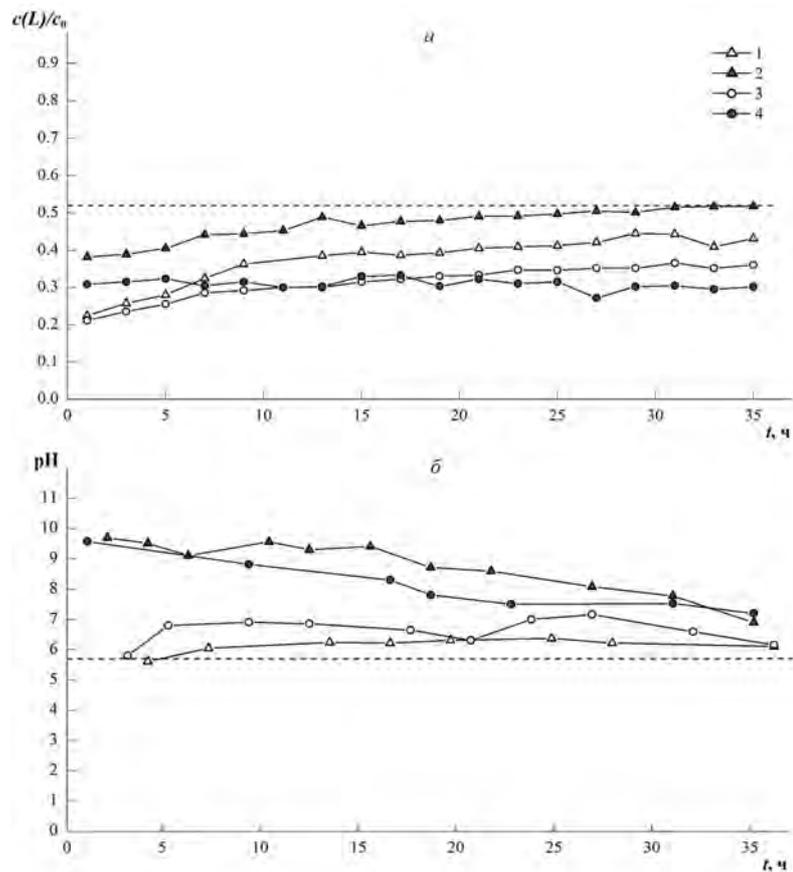


Рис. 3. Выходные кривые редокс-сорбции кислорода $c(L)/c_0 - t$ (а) и pH (б) воды на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$: 1 – H^+ -форма, 2 – Na^+ -форма, восстановитель – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; 3 – H^+ -форма, 4 – Na^+ -форма, восстановитель NaBH_4 . Пунктиром обозначены: а – относительная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (2); б – pH исходной воды. Скорость протока воды $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Для нанокompозитов $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ содержание кислорода на выходе в течение эксперимента растет, постепенно достигая постоянного значения (рис. 3а). Водородный показатель выходящей из электролизера воды изменяется от времени проведения процесса так же, как это было зафиксировано на серебросодержащих композитах (рис. 3б). Результаты поляризации в гальваностатическом режиме, соответствующем предельному диффузионному току на конце зернистого слоя нанокompозита, представлены в табл. 4.

К периоду завершения эксперимента имеет место стабилизация экспериментальных значений $c(L)/c_0$. Для серебросодержащих нанокompозитов экспериментальные значения степени редокс-сорбции $c(L)/c_0 = 0.47 \div 0.55$ близки к теоретически рассчитанному значению $c(L)/c_0 = 0.52$. Уменьшение размера наночастиц серебра вдвое (табл. 2) для композитов, синтезированных различными восстановителями, практически не изменяет концентрацию кислорода на выходе. Более низкое содержание кислорода на выходе из зернистого слоя характерно для медьсодержащих нанокompозитов, для которых $c(L)/c_0 = 0.30 \div 0.44$. Различие экспериментальных результатов с теоретически рассчитанным значением связано, скорее всего, с влиянием внутренних стадий. При катодной поляризации серебра и

меди в кислых растворах имеет место комплекс электрохимических процессов, кроме восстановления кислорода, включающих в себя ионизацию металла и восстановление продуктов его окисления [10]. Скорость саморастворения этих двух металлов различна и возрастает при переходе к наноразмерному состоянию частиц [11], что сказывается на участии материала композита в реакции восстановления кислорода. Следовательно, различная химическая активность нанокompозитов серебра и меди является тем фактором, который определяет различие в уровнях $c(L)/c_0$.

Таблица 4. Экспериментальные параметры электрохимической поляризации зернистого слоя нанокompозитов $Me^0 \cdot KY-23$ с разной ионной формой матрицы: $c_0 = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, pH воды на входе 5.7, $u = 0.23 \cdot 10^{-2}$ м/с. Расчетный стационарный ток $I_{st}^{calc} = 10.8 \cdot 10^{-3}$ А, экспериментально заданный стационарный ток $I_{st}^{exp}(L) = 11 \cdot 10^{-3}$ А. Время эксперимента 35 ч.

Нанокompозит	Восстано- витель	Средний размер частиц металла d , нм	pH воды на выходе	Относительная концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя $c(L)/c_0$	
				Расчет по уравнению (2)	Эксперимент
$Ag^0 \cdot KY-23(H^+)$	N_2H_4	104	6.5 ± 0.5	0.52	0.47 ± 0.06
$Ag^0 \cdot KY-23(Na^+)$	N_2H_4	104	8.5 ± 1.1		0.50 ± 0.07
$Ag^0 \cdot KY-23(H^+)$	$NaBH_4$	63	5.5 ± 0.9		0.55 ± 0.06
$Ag^0 \cdot KY-23(Na^+)$	$NaBH_4$	63	7.1 ± 0.7		0.50 ± 0.07
$Cu^0 \cdot KY-23(H^+)$	$Na_2S_2O_4$	62	6.0 ± 0.3		0.41 ± 0.03
$Cu^0 \cdot KY-23(Na^+)$	$Na_2S_2O_4$	62	7.8 ± 1.1		0.44 ± 0.05
$Cu^0 \cdot KY-23(H^+)$	$NaBH_4$	55	6.1 ± 0.5		0.35 ± 0.02
$Cu^0 \cdot KY-23(Na^+)$	$NaBH_4$	55	7.5 ± 0.6		0.30 ± 0.04

Можно предположить, что при дальнейшем проведении процесса уровень кислорода на выходе из слоя будет продолжать расти по мере химического окисления наночастиц и достигнет в итоге таких же значений, которые зафиксированы на серебросодержащем нанокompозите.

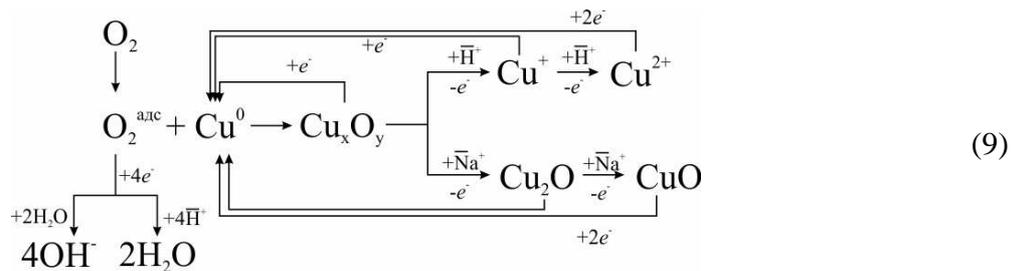
В целом систему процессов, происходящих в сорбционно-мембранном электролизере, можно представить как совокупность электродных и ионных процессов. На аноде с засыпкой зернистого слоя сульфокатионообменника KY-23 в H^+ -форме при стационарном токе происходит реакция разложения воды



Черта над \bar{H}^+ означает, что ион находится в виде противоиона в ионообменной матрице. Образовавшиеся на аноде ионы водорода проходят через катионообменную мембрану и как противоионы участвуют в электровосстановлении кислорода на металлсодержащем нанокompозите $Me^0 \cdot KY-23(H^+)$



На основной части слоя будет идти реакция окисления частиц металла кислородом. Возможные пути протекания процесса восстановления кислорода на зернистом слое нанокompозита $Cu^0 \cdot KY-23$ при гальваностатической поляризации можно представить в виде схемы



На слое в области поляризации предельным током электрохимическое восстановление кислорода проходит до воды (H^+ -форма нанокompозита) или до гидроксил-анионов (Na^+ -форма нанокompозита). При окислении наночастиц меди на зернистом слое, поляризуемом током в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, образуются оксиды переменного состава Cu_xO_y , которые могут растворяться при катодной поляризации или переходить в оксиды Cu_2O (CuO).

Обнаруженное при поляризации нанокompозитов в Na^+ -форме снижение pH воды на выходе из зернистого слоя до значений, близких к входным, связано с постепенным переходом матрицы в H^+ -форму за счет вытеснения катионов Na^+ постоянно поступающими из анодных отделений ионами H^+ , электролитически образующимися при анодном разложении воды.

Заключение

В ходе проведенных исследований показано, что степень редокс-сорбции кислорода при катодной поляризации нанокompозитов с течением времени достигает постоянного значения. Для серебросодержащих нанокompозитов содержание растворенного молекулярного кислорода на выходе из зернистого слоя близко к теоретически рассчитанному в рамках модели внешнедиффузионного переноса. Более низкая концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя характерна для медьсодержащих нанокompозитов, что связано с повышенной скоростью саморастворения наночастиц меди вследствие проявления размерного фактора. Водородная ионная форма нанокompозита обеспечивает постоянство pH воды. Проведение процесса на нанокompозитах в Na^+ -форме характеризуется постепенным переходом матрицы в H^+ -форму из-за вытеснения противоионов натрия под действием потока катионов водорода из анодного отделения, что сопровождается ростом pH в начальный период эксперимента.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-08-00610_a) и Министерством науки и образования РФ в рамках госзадания ВУЗам на 2014-2016 г. (проект № 675).

Список литературы

1. Кравченко Т.А. и др. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Кравченко Т.А. и др. Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник. М.: Наука, 2013. 365 с.
3. Полянский Л.Н. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7-8. С. 46-50.
4. *Ultraclean Technology Handbook: Vol. 1: Ultra-Pure Water* // ed. by Ohmi T. CRC Press, 1993. 944 p.
5. Nagel R., Will T. // *Ultrapure water*. 1999. pp. 35-39.
6. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 5. С. 465-482.

7. Чайка М.Ю. и др. // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. № 11. С. 1337-1344.
8. Горшков В.С. и др. // *Журн. физич. химии*. 2012. Т. 86. № 12. С. 2014-2019.
9. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 197 с.
10. Крейзер И.В. и др. // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 1. С. 28-30.
11. Чайка М.Ю. и др. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. № 1. С. 52-59.

References

1. Kravchenko T.A., Polyanskiy L.N., Kalinichev A.I., Nanokompozity metall-ionoobmennik, M., Nauka Publ., 2009. 391 p.
2. Kravchenko T.A. et al. Jelektrohimija nanokompozitov metall-ionoobmennik. M., Nauka Publ., 2013. 365 p.
3. Polyanskiy L.N. et al., *Rossijskie nanotehnologii*, 2015, Vol. 10, No 7-8, pp. 46-50.
4. Ultraclean Technology Handbook: Vo. 1: Ultra-Pure Water // ed. by Ohmi T. CRC Press, 1993. 944 pp.
5. Nagel R., Will T., *Ultrapure water*, 1999, pp. 35-39.
6. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldugin V.I., *Uspehi himii*, 2013, Vol. 82, No 5, pp. 465-482.
7. Chaika M.Yu. et al., *Jelektrohimija*, 2008, Vol. 44, No 11, pp. 1337-1344.
8. Gorshkov V.S. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2012, Vol. 86, No 12, pp. 2014-2019.
9. Tuneski N.N., Kaminsky V.A., Timashev S.F. *Metody fiziko-himicheskoy kinetiki*. M., Chemistry, 1972. 197 p.
10. Keyser I.V. et al., *Zashhita metallov*, 2004, Vol. 40, No 1, pp. 28-30.
11. Chaika M.Yu. et al., *Membrany i membrannye tehnologii*, 2011, Vol. 1, No 1, pp. 52-59.

Вахнин Дмитрий Дмитриевич – старший лаборант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Горшков Владислав Сергеевич – к.х.н., кафедра физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

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

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Крысанов Вячеслав Александрович – к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж.

Vakhnin Dmitry D. – the senior laboratory assistant of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh., E-mail: vakhnin.dima@rambler.ru

Gorshkov Vladislav S. – Ph.D., chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: vgorsh88@gmail.com

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

Kravchenko Tamara A. – Doctor of Science, professor of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krav280937@yandex.ru

Krysanov Vyacheslav A. – Ph.D., docent of the chair of physical chemistry of Chemistry department of Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krysanov@chem.vsu.ru