



УДК 544.72; 544.65; 661.183.123.7; 620.3

Наноразмерные эффекты металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении растворенного в воде кислорода

© 2021 Кравченко Т.А., Шевцова Е.А., Крысанов В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3769

В работе получены нанокompозиты, содержащие наночастицы металла (Cu) в макропористой сульфокатионообменной матрице. Исследованы процессы объемного химического осаждения металла в ионообменную матрицу нового поколения (Lewatit K2620), отличающуюся монопористой структурой, и получены различного нанометрового размера и содержания частицы металла на ее поверхности и в порах.

Рентгенографически выявлено, что в основном частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер. В зависимости от природы восстановителя (дитионит натрия, боргидрид натрия) и прекурсора (гидроксид натрия, аминокислота) размеры частиц осажденного металла составляют в среднем от 10 до 32 нм. Микроскопически отмечено образование ассоциатов базовых частиц размером 100-300 нм. Содержание наночастиц металла (емкость нанокompозита по металлу) находится в зависимости от числа циклов осаждения и составляет от 0.3 до 9.4 мэкв.см⁻³ для 1-10 циклов. Размер частиц несколько увеличивается (в 1.5-2 раза) с ростом числа циклов осаждения.

Исследован процесс поглощения молекулярного кислорода из воды на катодно поляризованных зернистых слоях нанокompозитов медь – сульфокатионообменник. С наложением тока катодного направления количество поглощенного кислорода возрастает, определенную долю составляет электрохимическая компонента: убыль кислорода происходит как за счет его восстановления током, так и за счет химического окисления наночастиц металла. Экспериментально показано, что концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя и количество поглощенного кислорода проявляют зависимость от размерных факторов. В условиях электрохимической поляризации размерные факторы являются действенным инструментом интенсификации процесса восстановления кислорода. Снижение размера частиц металлического компонента закономерно соответствует росту скорости процесса в целом. Скорость процесса в зависимости от количества циклов осаждения металла возрастает, проявляя перколяционный эффект, определяющий тот предельный уровень содержания металлического компонента в нанокompозите, при котором процесс становится максимально эффективным.

При электрохимической поляризации процесс вытесняется из внутридиффузионно-химической области лимитирования во внешнедиффузионную, обеспечивающую более высокую скорость. В области допредельных токов процесс электровосстановления кислорода осложнен внутренней диффузией и химической реакцией, и, следовательно, закономерно зависит от размерных факторов.

Ключевые слова: наноразмерные эффекты, наночастицы металлов, ионообменные полимерные матрицы, электрохимическое восстановление кислорода.

Введение

Физико-химические принципы создания, стабилизации наночастиц металлов на полимерных носителях и применения

полученных нанокompозитов (НК) в качестве химически и электрохимически активных материалов представляют фундаментальную научную проблему наноразмерных систем. Первостепенную значимость имеет вопрос о размере наночастиц металлов (первичный размерный

эффект) и их количестве (вторичный размерный эффект) в композитах для эффективного протекания таких важных процессов, как химическое и электрохимическое восстановление кислорода.

Химические системы, обладающие избыточной энергией за счет уменьшения размеров реакционноспособных частиц до наноуровня [1-11], перспективны для регулирования содержания микрокомпонентов. К таким системам относятся наноконкомпозиты, содержащие функциональные наночастицы металлов, стабилизированные в мицеллах или на носителях. Основными проблемами, возникающими при использовании наночастиц металлов, являются сохранение их размера без введения в систему лигандов-стабилизаторов и регенерация.

Наиболее простым методом синтеза наночастиц металлов является ионообменное насыщение ионогенных центров полимерной матрицы ионами металла и их последующее химическое или электрохимическое восстановление. Этот метод в последние годы получил признание за счет возможности стабилизации наночастиц металла в различных матрицах (угли, цеолиты, мембраны, ионообменники) [12-23]. Вследствие высокой емкости по металлу, равномерности их распределения по нанопорам ионообменной матрицы, значительной емкости по противоионам металл-ионообменные наноконкомпозиты, так называемые электроноионообменники, являются высокоэффективными функциональными материалами многократного действия перспективными для интенсификации химических и электрохимических процессов, а также защиты от кислородной коррозии.

Однако несмотря на обширные публикации по синтезу и применению наночастиц металлов в химии следует отметить недостаточно высокий уровень теоретического описания химических и электрохимических процессов с участием наночастиц металлов. Можно назвать два формирующихся подхода – стохастический [24, 25] и макроскопический [2, 26-

29]. Первый из них более свойственен малым кластерам (до 10 нм), второй – наночастицам большего размера, к реакциям с участием которых возможно применить понятие усредненных констант скоростей реакций. Новым и важным шагом явилась работа Ростовщиковой и Смирнова по вторичному размерному эффекту, обусловленному коллективным взаимодействием базовых наночастиц [30]. Учитывая, что для многих гетерогенных химических реакций размерная зависимость нелинейна, ее необходимо знать.

Показана принципиально важная роль первичного размерного эффекта: размера индивидуальных наночастиц, их распределения по размерам и радиального распределения по матрице полимера [31-35]. Обнаружен перколяционный эффект электронной проводимости наноконкомпозитов, 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 только на самой первой, начальной стадии, пока взаимодействия только начинаются, в силу чего наноструктура наиболее дефектна.

Вторичный размерный эффект открыл новые возможности металл-полимерных наноконкомпозитов быть электрохимически активными материалами [35]. Подобно инертным пористым электродам получены реагирующие пористые металл-полимерные наноконкомпозитные электроды, наноструктурные слои. Показаны каталитические, адсорбционные, кинетические и диффузионные свойства этих сложных материалов. Показано, что если полимерная матрица несет ионогенные центры, то

их противоионы могут выполнять функцию необходимых для электрохимической реакции ионов и обеспечивать ионную проводимость, в силу чего становятся возможными электрохимические процессы в деионизированной воде. Наложение внешнего электрического тока привело к необходимости учитывать как электрохимическую стадию восстановления реагента за счет электрического тока, так и химическую стадию взаимодействия реагента с наночастицами металла.

Цель настоящей работы: получение металл-ионообменных нанокompозитов с различным размером и содержанием частиц металла (Cu) на новой сульфокатионообменной основе Lewatit K2620. Установление количественной связи первичных и вторичных размерных факторов с активностью композитов в процессе электрохимического восстановления кислорода из воды.

Экспериментальная часть

Предыдущий опыт показал, что для осаждения наночастиц металла целесообразны ионообменные макропористые матрицы. Из матриц, имеющих монопористую структуру, целесообразно использование сульфокатионообменника Lewatit K2620 (Германия), представляющего сильнокислотную макропористую смолу на основе сшитого полистирола со сферической формой гранул, содержащую сульфокислоты [36]. Выбранная катионообменная матрица имеет макропористую структуру и нанометровый размер пор (41 нм), что способствует осаждению наночастиц металла. Высокая степень сшивки в сочетании с регулярной структурой гранулы обеспечивают повышенную химическую и механическую стабильность данного материала. Металлсодержащие нанокompозиты на основе Lewatit K2620 имеют высокую емкость по металлу.

Химическое осаждение проводилось согласно [34]. В процессе синтеза были

получены НК методом химического осаждения меди из 0,375 М раствора сульфата меди, в качестве растворов восстановителей использовали дитионит натрия и боргидрид натрия в щелочной среде. Для варьирования размера металла в нанокompозите использовали не только разные восстановители, но и добавки 0,1 М и 0,3 М глицина, которые согласно [34] приводят к увеличению степени дисперсности. Для повышения емкости цикла ионообменного насыщения-восстановления повторяли несколько раз, получили образцы $\text{Cu}^0 \cdot \text{Lewatit K2620}$ с 1, 3, 5, 7 и 10 циклами осаждения металла. Составы используемых растворов насыщения и восстановления приведены в табл. 1.

Размер базовых частиц металла определяли методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным рентгенограммам в интервале углов $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$ для образца $\text{Cu}^0 \cdot \text{Lewatit K2620}$ (Na^+) рассчитали средний размер медных частиц d по уравнению Селякова-Шеррера в предположении отсутствия микронапряжений кристаллической решетки [37]

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где θ – угол дифракции (величина угла в максимуме пика); $\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$ – физическое уширение дифракционного максимума; B – полуширина максимума образца; b – полуширина максимума эталона; k – безразмерный коэффициент формы частицы (≈ 1 для сферических частиц); λ – длина волны рентгеновского излучения.

Титриметрически определена емкость по меди $\mathcal{E}_{\text{Cu}^0}$ для каждого из полученных нанокompозитов $\text{Cu}^0 \cdot \text{Lewatit K2620}$. Общие сведения приведены в табл. 1. Как видно, содержание наночастиц металла (емкость нанокompозита по металлу) находится в зависимости от числа циклов осаждения. Емкость НК возрастает с увеличением числа посадок и составляет от 0.3 до 9.4 мэкв.см⁻³ для 1-10 циклов. Рентгенографически выявлено, что базовые частицы осажденных металлов имеют

Таблица 1. Размер частиц меди d в нанокompозите $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620} (\text{Na}^+)$
 Table 1. Copper particle size d in $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620} (\text{Na}^+)$ nanocomposite

Раствор насыщения	Раствор восстановления	Количество циклов осаждения меди N	Емкость по меди $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$, мэкв/см ³	Размер частиц меди d , нм
Размер частиц меди				
0.375 M CuSO_4	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	1	1.04±0.06	18±6
0.375 M CuSO_4 + 0.1 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	1	0.84±0.06	18±6
0.375 M CuSO_4 + 0.3 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	1	0.71±0.05	12±5
0.375 M CuSO_4	0.1 M NaBH_4 + 0.63 M NaOH	1	0.78±0.06	10±4
Емкость НК по меди				
0.375 M CuSO_4	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	1	1.04±0.06	18±6
		3	3.50±0.05	21±8
		5	5.40±0.07	21±7
		7	7.81±0.06	25±8
		10	9.40±0.08	32±9

наномасштабный размер. В зависимости от природы восстановителя (дитионит натрия, боргидрид натрия) и прекурсора (гидроксид натрия, аминокислота) размеры частиц осажденного металла составляют в среднем от 10 до 32 нм. Микроскопически отмечено образование ассоциатов базовых частиц размером 100-300 нм. Размер частиц несколько увеличивается (в 1.5-2 раза) с ростом числа циклов осаждения.

Методика исследования электрохимического восстановления кислорода на зернистых слоях нанокompозитов состояла в определении количества поглощенного растворенного в воде кислорода. Скорость сорбции молекулярного кислорода из проточной дистиллированной воды изучали на зернистом слое нанокompозита медь-сульфокатионообменник. Для исследования фракция гранулированного нанокompозитного материала загружалась в катодное отделение сорбционно-мембранной электрохимической ячейки [38], которая состояла из двух анодных отделений с платиновыми ано-

дами, отделенными от катодного катионообменными мембранами МК-40. Катод представлял собой зернистый слой пористого медь-ионообменного нанокompозита $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}$ в натриевой ионной форме с токоподводом из тонкой медной проволоки. Анодные отделения содержали сульфокатионообменник Lewatit K2620. Сульфокатионообменные мембраны МК-40 обеспечивали электропроводность и направленный перенос образующихся ионов водорода из анодных камер в катодную. Высота зернистого слоя НК составляла $L=6 \cdot 10^{-2}$ м, сечение слоя $S_{\text{сеч}}=1.2 \cdot 10^{-4}$ м². Дистиллированная вода, насыщенная воздухом, пропускалась через электролизер снизу вверх с линейной скоростью $u=0.33 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Поляризацию проводили от универсального источника питания Б5-47 (Россия). Сила тока регистрировалась миллиамперметром В7-58/1 (Россия). Одновременно фиксировали концентрацию окислителя на входе и выходе из зернистого слоя анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), который был защищен металли-

ческой сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрация кислорода в воде поддерживали постоянной в течение опыта путем непрерывного аэрирования атмосферным воздухом. Значение водородного показателя воды на выходе из катодного отделения определяли с помощью иономера АНИОН-4100 (Россия).

Площадь геометрической поверхности насыпного слоя зерен S_3 рассчитывали по уравнению

$$S_3 = \frac{3\chi V}{R_0}, \quad (2)$$

где χ – коэффициент наполнения колонки зернистым наноккомпозитом, V – объем загрузки, R_0 – радиус зерна наноккомпозита.

Поляризацию проводили постоянным током I в течение 5 ч с той целью, чтобы был зафиксирован отклик системы на внешнее воздействие, но сама она еще не эволюционирована настолько, чтобы произошли необратимые изменения сложной фазы наноккомпозита. Для выбора значения поляризующего тока использовали подход, изложенный ранее [35]. В его основу положены представления о внешнедиффузионном переносе кислорода и плотности предельного диффузионного тока по кислороду. Кинетические параметры этого процесса определяют максимальное различие концентрации кислорода на входе и выходе воды из зернистого слоя и соответственно силу максимально допустимого тока для поляризации, т.е. предельного тока $I_{lim}(L)$ на зернистом слое высотой L ,

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

где I_{com} – общий ток, необходимый для восстановления всего поступающего на колонну окислителя

$$I_{com} = nFS_{сеч}uc_0, \quad (4)$$

n – число электронов, участвующих в реакции, которое равно 4; F – постоянная Фарадея; $S_{сеч}$ – площадь сечения зернистого слоя; u – линейная скорость потока воды; c_0 – концентрация кислорода на входе в зернистый слой НК.

Постоянная A вычисляется по формуле

$$A = \frac{3\chi i_{lim}(0)}{nFuR_0c_0}, \quad (5)$$

где $i_{lim}(0)$ – плотность предельного диффузионного тока по кислороду на входе в зернистый слой НК, составившая (1.0 ± 0.2) А/м² согласно [35].

Обсуждение результатов

Исследована кинетика процессов химического и электрохимического восстановления растворенного в воде кислорода зернистыми слоями наноккомпозитов без поляризации и под током катодного направления. Физико-химические параметры системы по поглощению кислорода динамическим зернистым слоем наноккомпозита (НК) медь-сульфокатионообменник $Cu^0 \cdot Lewatit K2620 (Na^+)$ приведены в табл.2.

Скорость поглощения кислорода, растворенного в воде, исследовали при силах катодного тока I , не превышающих максимально допустимую для заданной высоты $I_{lim}(L)$ [39]. Для заданных условий электрохимической поляризации согласно уравнениям (3)-(5) $I_{com} = 4 \cdot 96485 \cdot 1.2 \cdot 0.33 \cdot 0.23 \cdot 10^{-6} = 24.5$ мА,

Таблица 2. Физико-химические параметры системы
Table 2. Physical and chemical parameters of the system

Параметры	
Высота зернистого слоя L , см	6.0
Площадь сечения зернистого слоя S , см ²	1.2
Диаметр зерен d , см	0.04-0.10
Средний радиус зерна наноккомпозита R_0 , см	0.028
Коэффициент наполнения колонки зернами χ	0.70
Концентрация кислорода в воде C_0 , моль/м ³ (мг/дм ³)	0.23 (7.4)
Линейная скорость потока воды u , см/с	0.33

$$A = \frac{3 \cdot 0.70 \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 96485 \cdot 0.33 \cdot 0.028 \cdot 0.23 \cdot 10^{-6}} = 0.36 \text{ см}^{-1}.$$

$$I_{\text{lim}}(L) = \frac{24.5 \cdot 0.36 \cdot 6}{1 + 0.36 \cdot 6} = 16.7 \text{ мА}$$

Для поляризации НК была выбрана постоянная сила тока $I=7.5$ мА. Значение относительного тока $I/I_{\text{lim}}(L)$ составило 0.45.

Полученные данные по поглощению растворенного в воде кислорода на зернистом слое НК без электрохимической поляризации и под постоянным катодным током приведены в табл. 3. Выходные кривые поглощения кислорода в бестоковом режиме и при катодной поляризации зернистого слоя представлены на рис. 1а. Поскольку загрузка НК в колонку проводилась под слоем кислородсодержащей

воды, то в бестоковом режиме концентрация кислорода постепенно понижается, в то время как в условиях электрохимической поляризации ее спад довольно значительный. Параллельно изменению концентрации кислорода наблюдалось некоторое изменение рН воды на выходе из слоя НК в пределах 6.7-7.3 для обоих случаев, а также незначительные колебания электропроводности.

Из выходных кривых для относительной концентрации поглощенного кислорода следует, что к 5 часам эксперимента концентрация кислорода снижается при-

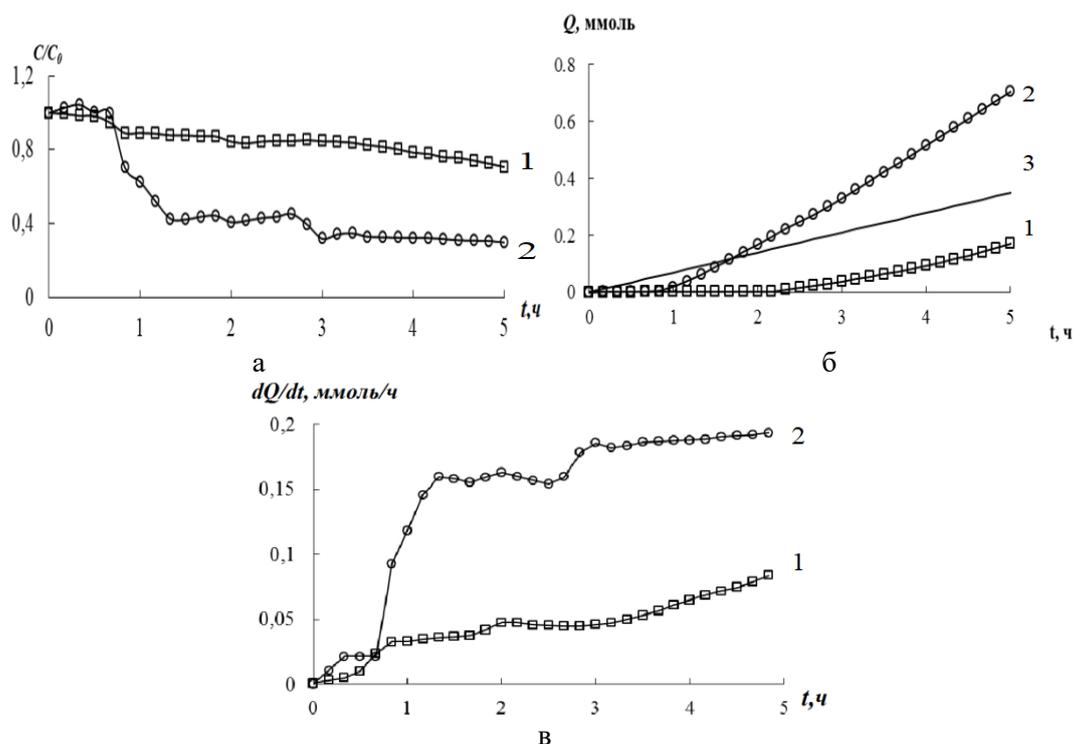


Рис. 1. Зависимость от времени относительной концентрации кислорода C/C_0 (а), количества Q (б) и скорости dQ/dt (в) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ без поляризации и при катодной поляризации.

Условия эксперимента: $N=1$, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 1.04 \pm 0.06$ мэкв/см³.

Кривые: 1 – $I=0$ мА; 2 – $I=7.5$ мА; 3 – расчет по закону Фарадея.

Fig. 1. Time dependence of the relative oxygen concentration C/C_0 (a), quantity Q (b), and rate dQ/dt (c) of oxygen uptake from water by the granular layer of the $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ nanocomposite without polarisation and with cathode polarisation. Conditions of the experi-

ment: $N=1$, $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 1.04 \pm 0.06$ meq/cm³.

Curves: 1 – $I=0$ mA; 2 – $I=7.5$ mA; 3 – calculated using Faraday's law.

Таблица 3. Количество восстановленного кислорода Q на катодно поляризуемом зернистом слое и вклады химический ω_x и электрохимический $\omega_{эx}$ компонент процесса. Условия эксперимента: $N=1$, $\varepsilon_{Cu^0} = 1.04 \pm 0.06$ мэкв/см³, $I=7.5$ мА

Table 3. The amount of reduced oxygen Q on the cathode-polarised granular layer and the contributions of the chemical ω_c and electrochemical ω_{ec} components of the process. Conditions of the experiment: $N=1$, $\varepsilon_{Cu^0} = 1.04 \pm 0.06$ m-eq/cm³, $I=7.5$ mA

Время t , ч	Количество поглощенного O_2 , Q , ммоль	Количество поглощенного O_2 по закону Фарадея Q , ммоль	Доля химически восстановленного O_2 , ω_x , %	Доля электрохимически восстановленного O_2 , $\omega_{эx}$, %
0	0.00	0.00	-	-
1	0.02	0.07	-	-
2	0.16	0.14	12.5	87.5
3	0.33	0.21	36.4	63.6
4	0.52	0.28	45.2	53.8
5	0.70	0.35	50.0	50.0

мерно до 0.8 за счет химического восстановления и соответственно окисления наночастиц меди и до 0.4 за счет одновременно химического и электрохимического восстановления.

Количество поглощенного кислорода закономерно возрастает во времени (рис. 1б). Скорость поглощения кислорода практически выходит на постоянный уровень, что говорит о квазистационарности процесса под током (рис. 1в) в отличие от процесса без катодной поляризации.

Согласно данным табл. 3, фарадеевский процесс электровосстановления кислорода составляет долю от общего количества поглощенного кислорода. Другая доля приходится на химическое восстановление кислорода за счет окисления наночастиц меди. В зависимости от времени соотношение вкладов меняется. При 5 ч становится равнозначным, что говорит о важной роли обоих маршрутов в общем процессе поглощения кислорода из воды [38].

Электровосстановление кислорода на зернистых слоях нанокмполитов с различными размерами частиц металлического компонента

Исследовались выходные кривые для концентрации растворенного в воде кислорода, прошедшего через динамический зернистый нанокмполитный слой

$Cu^0 \cdot Lewatit(Na^+)$ высотой $L=6 \cdot 10^{-2}$ м в сорбционно-мембранной системе в гальваностатическом режиме катодной поляризации. Исследован процесс редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды на зернистых слоях нанокмполитов медь – сульфокатионообменник с различными размерами частиц металлического компонента, полученными за счет варьирования концентрации комплексообразователя (глицина) и природы восстановителя (дитионит натрия, боргидрид натрия). Исходные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода в динамических условиях приведены в табл. 4. Сводные данные на момент времени 5 ч. приведены в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что редокс-сорбция проявляет закономерную зависимость от размера наночастиц меди в медьсодержащем нанокмполите $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$. Чем меньше размер частиц, тем большее количество кислорода поглощается зернистым слоем, что можно связать с увеличением площади реакционной поверхности на стадии химического окисления кислорода и дефектности структуры наночастиц [2]. Причем, как следует из рис. 2, чем меньше размер частиц, тем значительнее изменения концентрации кислорода на

Таблица 4. Экспериментальные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода нанокompозитами $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ с различным размером d частиц меди. Условия эксперимента: $N=1, I=7.5$ мА

Table 4. Experimental data on redox sorption of oxygen dissolved in water by $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ nanocomposites with different copper particle size d . Conditions of the experiment: $N=1, I=7.5$ mA

Время t , ч	Концентрация O_2 в воде на выходе C , мг/дм ³	Относительная концентрация O_2 C/C_0	Количество поглощенного O_2 Q , ммоль	pH воды на выходе	Электропроводность воды на выходе χ , мСм/см
Синтез: 0.3 М CuSO_4 , 0.35 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ +0.63 М NaOH , $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 1.04$ мэкв/см ³ , $d=18\pm 6$ нм					
0	7.40	1.00	0	6.9	2.8
1	4.64	0.62	0.02	6.9	2.9
2	3.02	0.41	0.16	7.3	2.7
3	2.36	0.32	0.33	7.0	3.0
4	2.39	0.32	0.51	7.1	3.4
5	2.21	0.29	0.70	7.2	3.2
Синтез: 0.375 М CuSO_4 +0.1 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 0.35 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ +0.63 М NaOH $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 0.84$ мэкв/см ³ , $d=18\pm 6$ нм					
0	6.72	1.00	0	7.9	3.7
1	4.20	0.62	0.04	8.1	3.6
2	3.12	0.46	0.15	7.8	3.9
3	1.87	0.28	0.31	8.0	3.2
4	1.51	0.22	0.50	7.4	2.9
5	1.48	0.22	0.69	7.5	3.1
Синтез: 0.375 М CuSO_4 +0.3 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 0.35 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ +0.63 М NaOH , $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 0.75$ мэкв/см ³ , $d=12\pm 5$ нм					
0	6.65	1.00	0.00	7.8	3.6
1	2.73	0.41	0.09	7.6	3.5
2	1.57	0.23	0.26	7.9	3.8
3	1.55	0.23	0.45	7.5	3.2
4	1.41	0.21	0.64	7.7	3.3
5	1.39	0.21	0.84	7.8	3.7
0.375 М CuSO_4 , 0.1 М NaBH_4 +0.63 М NaOH , $\varepsilon_{\text{Cu}^0} = 0.78$ мэкв/см ³ , $d=10\pm 4$ нм					
0	7.40	1.00	0.00	8.0	4.1
1	2.66	0.36	0.13	7.8	3.8
2	1.51	0.20	0.31	8.0	4.0
3	1.44	0.19	0.54	7.7	4.1
4	1.39	0.18	0.76	7.6	3.9
5	1.39	0.17	0.99	7.7	3.8

выходе из зернистого слоя и тем существеннее количество поглощенного кислорода. Необходимо отметить, что для образцов с одной посадкой меди имеет место некоторое различие в количестве (емкости) осажденного металла, соответственно рост емкости сопряжен с возрастанием размера частиц меди (табл. 5).

Тем не менее, повышение емкости не сказалось на росте количества поглощенного кислорода, т.е. определяющее значение имеет первичный размерный фактор.

Таблица 5. Относительная концентрация кислорода C/C_0 на выходе и количество поглощенного кислорода Q зернистыми слоями нанокompозитов $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ с различным числом циклов осаждения. Условия эксперимента: $I=7.5$ мА, $t=5$ ч.

Table 5. The relative oxygen concentration C/C_0 at the output and the amount of oxygen Q absorbed by granular layers of $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ nanocomposites with different number of deposition cycle. Conditions of the experiment: $I=7.5$ mA, $t=5$ h.

Раствор насыщения	Раствор восстановления	Количество циклов осаждения меди, N	Относительная концентрация O_2 , C/C_0	Количество поглощенного O_2 , Q , ммоль
0.375 M CuSO_4	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	1	0.29±0.09	0.70±0.07
0.375 M CuSO_4 + 0.1 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		1	0.22±0.02	0.69±0.07
0.375 M CuSO_4 + 0.3 M $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		1	0.21±0.02	0.84±0.08
0.375 M CuSO_4	0.1 M NaBH_4 + 0.63 M NaOH	1	0.17±0.02	0.99±0.09
0.375 M CuSO_4	0.35 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + 0.63 M NaOH	3	0.24±0.05	0.71±0.09
		5	0.09±0.07	0.79±0.04
		7	0.06±0.09	0.80±0.04
		10	0.04±0.09	0.82±0.05

Электровосстановление кислорода на зернистых слоях нанокompозитов с различным числом посадок меди

Исследовались нанокompозиты с различной емкостью по меди, полученной варьированием числа посадок металла. Результаты, приведенные в табл. 6, показывают, что концентрация кислорода резко падает на выходе из слоя в первые

часы проведения эксперимента и медленно выходит на стационарный режим, также при всех посадках количество растворенного в воде кислорода и скорость его поглощения возрастают со временем. Водородный показатель и электропроводность воды остаются в пределах исходной воды и для всех экспериментов находятся примерно на одном уровне.

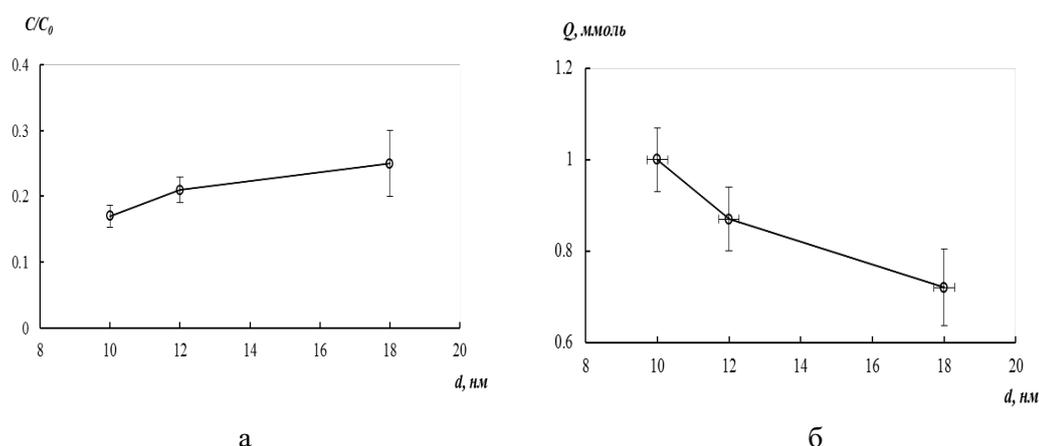


Рис. 2. Зависимость от размера частиц d меди относительной концентрации кислорода на выходе C/C_0 (а) и количества Q (б) поглощенного кислорода катодно поляризуемым зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$. Условия эксперимента: $N=1$, $I=7.5$ мА, $t=5$ ч.

Fig. 2. Dependence of the relative oxygen concentration C/C_0 (a) and quantity Q (b) of oxygen uptake by the polarised granular layer of the $\text{Cu}^0\text{Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ nanocomposite on the copper particle size d . Conditions of the experiment: $N=1$, $I=7.5$ mA, $t=5$ h.

Таблица 6. Экспериментальные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) с различным числом посадок N меди. Условия эксперимента: $N=1$, $I=7.5$ мА

Table 6. Experimental data on redox sorption of oxygen dissolved in water by Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) nanocomposites with different number of copper deposition cycles N . Conditions of the experiment: $N=1$, $I=7.5$ mA

Время t , ч	Концентрация O_2 в воде на выходе C , мг/дм ³	Относительная концентрация O_2 C/C_0	Количество поглощенного O_2 Q , ммоль	pH воды на выходе	Электропроводность воды на выходе χ , мСм/см
$N=1, \varepsilon_{\text{Cu}^0} = 1.04 \pm 0.06$ мэкв/см ³					
0	7.40	1.00	0	6.9	2.8
1	4.64	0.62	0.02	6.9	2.9
2	3.02	0.41	0.16	7.3	2.7
3	2.36	0.32	0.33	7.0	3.0
4	2.39	0.32	0.51	7.1	3.4
5	2.21	0.29	0.70	7.2	3.2
$N=3, \varepsilon_{\text{Cu}^0} = 3.50 \pm 0.05$ мэкв/см ³					
0	6.93	1.00	0	7.2	3.4
1	5.03	0.72	0.03	7.1	3.1
2	3.19	0.46	0.13	7.3	2.9
3	1.75	0.25	0.31	7.0	3.2
4	1.74	0.25	0.51	7.1	2.7
5	1.68	0.24	0.71	6.9	2.9
$N=5, \varepsilon_{\text{Cu}^0} = 5.40 \pm 0.07$ мэкв/см ³					
0	6.64	1.00	0	7.6	2.7
1	4.69	0.70	0.04	7.2	2.5
2	1.68	0.25	0.18	7.5	2.9
3	1.37	0.21	0.38	7.6	3.2
4	1.11	0.16	0.58	6.9	2.4
5	0.66	0.09	0.79	7.1	2.8
$N=7, \varepsilon_{\text{Cu}^0} = 7.81 \pm 0.06$ мэкв/см ³					
0	6.84	1.00	0	7.9	3.9
1	4.66	0.68	0.04	7.7	3.5
2	2.45	0.36	0.17	7.3	4.1
3	1.88	0.27	0.34	7.4	4.0
4	0.71	0.10	0.56	7.5	3.8
5	0.47	0.06	0.80	7.8	3.5
$N=10, \varepsilon_{\text{Cu}^0} = 9.40 \pm 0.08$ мэкв/см ³					
0	6.98	1.00	0	6.9	2.9
1	5.09	0.73	0.02	7.7	2.0
2	3.04	0.43	0.13	8.1	2.5
3	0.89	0.13	0.34	7.7	2.2
4	0.59	0.08	0.57	7.6	3.1
5	0.31	0.04	0.82	7.1	3.3

Сводная табл. 5 показывает зависимость относительной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя и

количества поглощенного кислорода зернистым слоем от числа посадок (емкости)

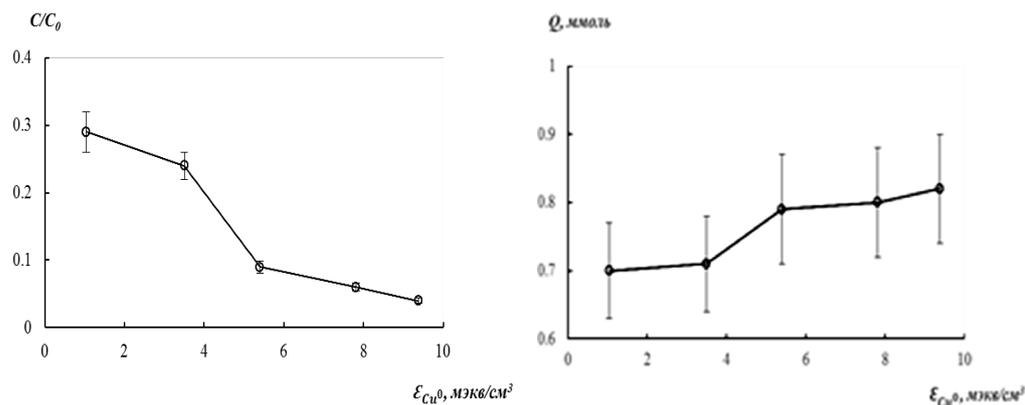


Рис. 3. Зависимость от емкости ε_{Cu^0} относительной концентрации кислорода на выходе C/C_0 (a), и количества Q (б) поглощенного кислорода катодно поляризуемым зернистым слоем нанокompозита $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$. Условия эксперимента: $I=7.5$ мА, $t=5$ ч.
 Fig. 3. Dependence of the relative oxygen concentration C/C_0 (a) and quantity Q (b) of oxygen uptake by the cathode-polarised granular layer of the $Cu^0 \cdot Lewatit K2620(Na^+)$ nanocomposite on the capacity ε_{Cu^0} . Conditions of the experiment: $I=7.5$ mA, $t=5$ h.

меди при фиксированном времени эксперимента. Обращает на себя внимание резкое изменение этих показателей на пороге емкости примерно 5 мэкв/см³.

Как и в первичном размерном эффекте, прослеживается связь емкости и размера частиц: чем больше емкость, тем больше размер частиц. По-видимому, большое число частиц способствует их агрегации и размер базовых частиц увеличивается. При возрастании емкости на порядок размер частиц повышается примерно в два раза (табл. 5). Однако в отличие от первичного размерного эффекта для вторичного характерно скачкообразное и существенное повышение количества поглощенного кислорода вместе с существенным ростом емкости (рис. 3).

Из прежних работ [35,40] по кооперативным взаимодействиям наночастиц металла в ионообменной матрице и перколяционной проводимости следует, что вторичный размерный эффект проявляется в нанокompозитах и оказывает воздействие на степень химического восстановления кислорода и предельный диффузионный ток по кислороду. И вот теперь эта зависимость проявляется в степени электрохимического восстановления кислорода на зернистых слоях в динамических условиях (табл.4). Причины

скачка свойств обусловлены повышением проводимости и дефектности структуры за счет накопления критической массы ассоциатов базовых частиц металла, свыше которой эффективность процесса не меняется.

Заключение

В ходе синтеза получена серия нанокompозитов $Me^0 \cdot Lewatit K2620$ с содержанием меди, соответствующим 1-10 циклам осаждения. С повышением числа циклов наблюдается увеличение содержания металла в фазе ионообменника. Полученные с помощью различных восстановителей (дитионит натрия, боргидрид) и прекурсоров (гидроксид натрия, аминокислота) частицы металлов в нанопористой сульфокатионообменной матрице Lewatit K2620 частицы металлов имеют наномасштабный размер в пределах 10-32 нм.

Выполнены экспериментальные исследования химического и электрохимического восстановления кислорода на синтезированных металл-ионообменных нанокompозитах. Они показали четкую зависимость скорости процессов от размерных по металлическому компоненту факторам: наномасштабного размера частиц металла (первичный размерный эффект) и количества циклов осаждения на

ночастиц металла по емкости нанокompозитов по металлу (вторичный размерный эффект). Показано, что уменьшение размера наночастиц металла в композите повышает количество поглощенного кислорода, что важно в целях деоксигенации воды. Установлена перколяционная зависимость количества поглощенного кислорода от емкости наночастиц металла в композите.

При всех условиях важным становится процесс восстановления кислорода за счет электрического тока, протекающий, как правило, в режиме внешней диффузии к поверхности зерен нанокompозита. Однако и в этих условиях размерные факторы являются действенным инструментом интенсификации процесса восстановления кислорода на зернистых слоях металл-ионообменных нанокompозитов.

Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 20-08-00404а).

Список литературы

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. 2-е изд. М. Техносфера. 2006. 336 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. М. МГУ. 2007. 336 с.
3. Ярославцев А.Б., Максимовский С.Н. Хосокава М. и др. Справочник по технологии наночастиц. М. Научный мир. 2013. 730 с.
4. Петрий О.А. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84 (2). С. 159-193.
5. Ting Ch.Ch., Liu Ch. Hs., Tai Ch. Y. et.al. // *Journal of Power Sources*. 2015. No 280. pp. 166-172.
6. Reske R., Mistry H., Behafarid F. et.al. // *Journal of American Chemical Society*. 2014. No 136. pp. 6978-6986.
7. Трипачев О.В., Тарасевич М.Р. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 5. С. 835-841.
8. Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R.F. et.al. // *Nature Materials*. 2013. No 12. pp. 919-924.
9. Proch S., Wirth M., White H.S. et.al. // *Journal of American Chemical Society*. 2013. No 135. pp. 3073-3086.
10. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Иванов М.И. и др. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 8. С. 1356-1360.
11. Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E. et.al. // *Journal of Physical Chemistry*. 2011. No 115. pp. 5429-5434.
12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия. 2000. 672 с.
13. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М. ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.
14. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56. No 4. pp. 281-293.
15. Поволоцкая А.В., Поволоцкий А.В., Маньшина А.А. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84 (6). С. 579-600.
16. Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M. et.al. // *ACS Nano. Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications*. 2010. pp. 3591-3605.
17. Ярославцев А.Б. // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 9-10. С. 8-18.
18. Шельдешов Н.В., Мельников С.С., Соловьева Т.Т. и др. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 2. С. 213-221.
19. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Мальшенко Н.В. и др. // *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85. № 4. С. 743-747.
20. Gurskiy V., Kharitonova E. // *Ion transport in organic and inorganic membranes*. Krasnodar. 2010. P. 62.
21. Вольф И.В., Синякова М.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. № 1. С. 23-31.
22. Восмерикова Л.Н., Величкина Л.М., Коробицына Л.Л. и др. // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73. № 9. С. 1477-1481.
23. Rollins H.W., Lin F., Johnson J. et.al. // *Langmur*. 2000. Vol. 16. No 21. pp. 8031-8036.
24. Разумов В.Ф., Барышников Б.В., Разумов М.В. // *Доклады Академии наук*. 1996. Т. 348. № 1. С. 62-65.
25. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. 2-е изд. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 309 с.
26. Kalinichev A.I. // *Advances in Nanoparticles*. 2013. No 2. pp. 191-203.
27. Худякова С.Н., Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 7. С. 1243-1248.

28. Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В., Шкуренко Г.Ю. и др. // *Теоретические основы химической технологии*. 2009. Т. 43. № 1. С. 47-53.
29. Шабатина Т.И., Масцетти Дж., Огден Дж. и др. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76 (12). С. 1202-1218.
30. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 1-2. С. 47-60.
31. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I. // *Chemical Review*. 2013. Vol. 82. No 5. pp. 465-482. DOI: 10.1070/RC2013v082n05ABEH004325
32. Kravchenko T.A., Khorolskaya S.V., Polyanskiy L.N. et.al. // *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application*. 2013. pp. 329-348.
33. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Ion Exchange. N. Y.: M.Dekker. 2000. pp. 691-764.
34. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И. и др. Нанокompозиты металл-ионообменник. М. Наука. 2009. 391 с.
35. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю. и др. Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник. М. Наука. 2013. 365 с.
36. Информация о продукте Lewatit K2620. Режим доступа: http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf (дата обращения: 07.04.2020).
37. Криштал М.М., Ясников И.С. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М. Техносфера. 2009. 208 с.
38. Кравченко Т.А., Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 4. С. 539-548.
39. Кравченко Т.А., Вахнин Д.Д., Чумакова А.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 4. С. 434-444.
40. Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 9-10. С. 69-73.

Nanosize effects of metal-ion exchanger composites during electrochemical reduction of oxygen dissolved in water

© 2021 Kravchenko T.Ya., Shevtsova E.A., Krysanov V.A.

Voronezh State University, Voronezh

In this study, we obtained nanocomposites containing metal (Cu) nanoparticles in a macroporous sulphonic cation-exchange matrix. We studied the processes of bulk chemical deposition of metal in a new-generation ion-exchange matrix (Lewatit K2620) with a monoporous structure. We obtained metal particles with different nanometre sizes and composition on its surface and in its pores.

X-ray diffraction showed that the deposited metal particles are mostly nanoscale. Depending on the type of the reducing agent (sodium dithionite, sodium borohydride) and the precursor (sodium hydroxide, aminoacetic acid), the average particle size of the deposited metal was 10 to 32 nm. Microscopic studies showed the formation of associates of basic particles 100-300 nm in size. The metal nanoparticle content (metal capacity of the nanocomposite) was dependent on the number of deposition cycles and varied from 0.3 to 9.4 meq/cm³ for 1-10 cycles. With an increase in the number of deposition cycles, the particle size slightly increased (1.5-2 times).

We studied the absorption of molecular oxygen from water on cathode-polarised granular layers of copper-sulphonic cation exchanger nanocomposites. As the cathodic current was applied, the amount of absorbed oxygen increased. The electrochemical component was a certain proportion of this amount: the loss of oxygen was due to both its reduction by the current and the chemical oxidation of the metal nanoparticles. It was experimentally shown that the oxygen concentration at the output of the granular layer and the amount of absorbed oxygen were dependent on the size factors. These factors can be used to intensify the oxygen reduction process under electrochemical polarisation. A reduction in the particle size of the metal component naturally corresponds to an increase in the rate of the process as a whole. The rate of the process increases as a function of the number of metal deposition cycles. It exhibits a percolation effect that determines the threshold level of metal component content in the nanocomposite at which the process becomes as efficient as possible.

Under electrochemical polarisation, the process is displaced from the intra-diffusion chemical limiting region to the outer-diffusion region, which provides a higher rate. In the region of prelimiting currents, the

process of oxygen electro-reduction is complicated by internal diffusion and chemical reaction, and is therefore naturally dependent on the size factors.

Keywords: nanosize effects, metal nanoparticles, ion-exchange polymer matrices, electrochemical reduction of oxygen.

References

1. Pul Ch., Ouens F. Nanotekhnologii. 2-e izd. M.: Tekhnosfera, 2006, 336 p.
2. Sergeev G.B. Nanohimiya. 2-e izd. M., MGU, 2007, 336 p.
3. Yaroslavcev A.B., Maksimovskij S.N., Hosokava M. et al., *Spravochnik po tekhnologii nanochastic*, M., Nauchnyj mir, 2013, 730 p.
4. Petrij O.A., *Uspekhi himii*, 2015, Vol. 84, No 2, pp. 159-193.
5. Ting Ch.Ch., Liu Ch. Hs., Tai Ch. Y. et al., *Journal of Power Sources*, 2015, No 280, pp. 166-172.
6. Reske R., Mistry H., Behafarid F. et al., *Journal of American Chemical Society*, 2014, No 136, pp. 6978-6986.
7. Tripachev O.V., Tarasevich M.R., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2013, Vol. 87, No 5, pp. 835-841.
8. Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R.F. et al., *Nature Materials*, 2013, No 12, pp. 919-924.
9. Proch S., Wirth M., White H.S. et al., *Journal of American Chemical Society*, 2013, No 135, pp. 3073-3086.
10. Chernavskij P.A., Pankina G.V., Ivancov M.I. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2013, Vol. 87, No 8, pp. 1356-1360.
11. Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E. et al., *Journal of Physical Chemistry*, 2011, No 115, pp. 5429-5434.
12. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E., *Nanochasticity metallov v polimerah*, M., Himiya, 2000, 672 p.
13. Krylov O.V., Geterogenyj kataliz, M., IKC «Akademkniga», 2004, 679 p.
14. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B., *Petroleum Chemistry*, 2016, Vol. 56, No 4, pp. 281-293.
15. Povolockaya A.V., Povolockij A.V., Man'shina A.A., *Uspekhi himii*, 2015, Vol. 84, No 6, pp. 579-600.
16. Grzelczak M., Vermant J., Furst E.M. et al., *ACS Nano. Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications*, N.Y., Nova Sc. Publ., 2010, pp. 3591-3605.
17. Yaroslavcev A.B., *Rossijskie nanotekhnologii*, 2012, Vol. 7, No 9-10, pp. 8-18.
18. Shel'deshov N.V., Mel'nikov S.S., Solov'eva T.T. et al., *Elektrohimiya*, 2011, Vol. 47, No 2, pp. 213-221.
19. Al'tshuler G.N., Sapozhnikova L.A., Malysenko N.V. et al., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2011, Vol. 85, No 4, pp. 743-747.
20. Gurskiy V., Kharitonova E., *Ion transport in organic and inorganic membranes*, Krasnodar, 2010, pp. 62.
21. Vol'f I.V., Sinyakova M.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, Vol. 5, No 1, pp. 23-31.
22. Vosmerikova L.N., Velichkina L.M., Korobicyna L.L. et al., *Zhurnal prikladnoj himii*, 2000, Vol. 73, No 9, pp. 1477-1481.
23. Rollins H.W., Lin F., Johnson J. et al., *Langmur*, 2000, Vol. 16, No 21, pp. 8031-8036.
24. Razumov V.F., Baryshnikov B.V., Razumov M.V. *Doklady Akademii nauk*, 1996, Vol. 348, No 1, pp. 62-65.
25. Melihov I.V. *Fiziko-khimicheskaya evolyuciya tverdogo veshchestva*, 2-e izd., M., BINOM, Laboratoriya znaniy, 2012, 309 p.
26. Kalinichev A.I., *Advances in Nanoparticles*, 2013, No 2, pp. 191-203.
27. Hudyakova S.N., Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2013, Vol. 87, No 7, pp. 1243-1248.
28. Al'tshuler O.G., Malysenko N.V., Shkurenko G.Yu. et al., *Teoreticheskie osnovy himicheskoy tekhnologii*, 2009, Vol. 43, No 1, pp. 47-53.
29. Shabatina T.I., Mascetti Dzh., Ogden Dzh. et al., *Uspekhi himii*, 2007, Vol. 76, No 12, pp. 1202-1218.
30. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevnikov V.M. et al., *Rossijskie nanotekhnologii*, 2007, Vol. 2, No 1-2, pp. 47-60.
31. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I., *Chemical Review*, 2013, Vol. 82, No 5, pp. 465-482. DOI: 10.1070/RC2013v082n05ABEH004325
32. Kravchenko T.A., Khorolskaya S.V., Polyanskiy L.N. et al., *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application*, N.Y. Nova Science Publishers, 2013, pp. 329-348.
33. Kravchenko T.A., Aristov I.V., *Ion Exchange*, N.Y., M., Dekker, 2000, pp. 691-764.

34. Kravchenko T.A., Polyanskij L.N., Kalinichev A.I. et al., *Nanokompozity metall-ionoobmennik*, M., Nauka, 2009, 391 p.
35. Kravchenko T.A., Zolotuhina E.V., Chajka M.Yu. et al., *Elektrohimiya nanokompozitov metall-ionoobmennik*, M., Nauka, 2013, 365 p.
36. Informaciya o produkte Lewatit K2620. Rezhim dostupa: http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf (data obrashcheniya: 07.04.2020).
37. Krishtal M.M., Yasnikov I.S., *Mir fiziki i tekhniki. Skaniruyushchaya elektronnaya mikroskopiya i rentgenospektral'nyj mikroanaliz v primerah prakticheskogo primeneniya*, M., Tekhnosfera, 2009, 208 p.
38. Kravchenko T.A., Vahnin D.D., Pridorogina V.E. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, Vol. 20, No 4, pp. 539-548.
39. Kravchenko T.A., Vahnin D.D., Chumakova A.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, Vol. 20, No 4, pp. 434-444.
40. Horol'skaya S.V., Polyanskij L.N., Kravchenko T.A. et al., *Rossijskie nanotekhnologii*, 2015, Vol. 10, No 9-10, pp. 69-73.

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., проф., кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Шевцова Екатерина Александровна – магистр, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Крысанов Вячеслав Александрович – к.х.н. доц. кафедра физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Kravchenko Tamara A. – PHD of chemistry, prof. Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krav280937@yandex.ru

Shevtsova Ekaterina A. – magister of Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh. E-mail: ekaterina10150@yandex.ru

Krysanov Vyacheslav A. – PHD Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh. E-mail: krysanov@chem.vsu.ru