

## ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МЕДЬ-ИОНООБМЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2019 г. Д. Д. Вахнин<sup>а</sup>, Л. Н. Полянский<sup>б</sup>, Т. А. Кравченко<sup>а,\*</sup>,  
В. Е. Придорогина<sup>а</sup>, Н. А. Желтоухова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>б</sup> ООО «ПРОТЭК», Воронеж, Россия

\*e-mail: krav280937@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2018 г.

После доработки 16.11.2018 г.

Принята к публикации 19.11.2018 г.

Исследован процесс электровосстановления кислорода, растворенного в воде, тонким зернистым слоем нанокompозитов медь – сульфокатионообменник в различной ионной форме ( $H^+$ ,  $Na^+$ ). Установлено, что в начальный период происходит существенное ускорение процесса поглощения кислорода под одновременным воздействием электрической поляризации и химической активности нанокompозитов, в особенности в водородной, ионной форме. Отмечено, что в последующем скорость процесса понижается и достигает постоянного значения независимо от ионной формы нанокompозита, без изменения pH и электропроводности воды. Отмечено образование продуктов окисления металлических наночастиц в виде островковых зародышей, распределенных по объему гранул нанокompозита, часть зерен окисляется с возникновением отчетливых границ оксидных слоев. За счет постоянной генерации необходимых для реакции ионов водорода на анодах и регенерации наночастиц меди на катоде устанавливается стационарный режим поглощения кислорода. Сделан вывод, что в основе наблюдаемых закономерностей лежат сопряженные процессы ионного переноса, электрохимического и химического восстановления кислорода, окисления и восстановления наночастиц меди.

**Ключевые слова:** ионный перенос, электровосстановление кислорода, металл-ионообменные нанокompозиты

**DOI:** 10.1134/S0044453719050315

Ионообменные свойства придают пористым полимерам транспортные и селективные функции, что позволяет использовать их в качестве твердых электролитов [1]. Применение мембран и ионообменников в различных промышленных процессах – для очистки воды, воздуха, при разделении и производстве высокоэффективных источников энергии, повышает интерес к исследованию их свойств [2]. Благодаря использованию ионообменных материалов решение проблемы глубокого удаления молекулярного кислорода из воды все более смещается в направлении от химического [3, 4] к комбинированному химико-электрохимическому подходу [5, 6]. Модифицированные наноразмерными частицами металлов ионообменные мембраны обладают особыми свойствами [7] за счет формирования электропроводящего металлического кластера, что дает возможность одновременного протекания процессов химического, электрохимического и каталитического восстановления кислорода. В случае химически активных металлов, осажденных в

ионообменные матрицы, возможно совмещение стадий различной природы. На поверхности металл-ионообменного нанокompозита возможна электрохимическая реакция с дальнейшим химическим довосстановлением окислителя наночастицами металла [8].

Известна определяющая роль ионообменных матриц, допированных наночастицами металлов, в процессе восстановления растворенного в воде кислорода. Восстановлению кислорода благоприятствует водородная форма ионообменной полимерной матрицы, обеспечивающая участие протоионов водорода в реакции и сток продуктов окисления – ионов металла на ионогенные центры. В результате возможным становится процесс глубокого обескислороживания воды. Однако несмотря на высокую ионообменную и окислительно-восстановительную емкость, металл-ионообменные нанокompозиты являются ограниченными источниками и стоками ионных участников реакции, в силу чего требуется перио-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики металл – ионообменных нанокompозитов  $\text{Cu}^0 \cdot \text{Lewatit K2620}$  и  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$

Металл-ионообменный НК	$\text{Cu}^0 \cdot \text{Lewatit K2620}$	$\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$
Полимерная основа	Сшитый полистирол	Сшитый стирол-дивинил-бензол
$d$ , мм	0.4–0.8	0.7–1.1
$a$ , нм	41	10–100
$\epsilon_{\text{H}^+}$ , мэкв $\text{см}^{-3}$	1.86	1.25
$\epsilon_{\text{Cu}^0}$ , мэкв $\text{см}^{-3}$	$9.6 \pm 0.1$	$9.7 \pm 0.1$
$I_{\text{СЭМ}}$ , нм	$170 \pm 15$	$400 \pm 50$
$I_{\text{РФА}}$ , нм	$17 \pm 1$	$13 \pm 1$

Обозначения:  $d$  – диаметр гранул,  $a$  – размер пор,  $\epsilon_{\text{H}^+}$  – ионообменная емкость,  $\epsilon_{\text{Cu}^0}$  – емкость по меди,  $I_{\text{СЭМ}}$  и  $I_{\text{РФА}}$  – размер частиц металла (СЭМ) и (РФА) соответственно.

дическая регенерация металл-ионообменного нанокompозита [9].

Поддержание постоянной активности наночастиц во время редокс-сорбции можно осуществлять непрерывно путем катодной поляризации током, меньшим предельного диффузионного по кислороду. Поэтому принципиальную важность представляет понимание роли ионной формы матрицы в ходе электрохимического восстановления кислорода на металл-ионообменных нанокompозитах. Ранее была показана роль наночастиц металла и электрического тока в процессе восстановления кислорода [10]. Задача настоящей работы состояла в исследовании ионного переноса в ходе электрохимического восстановления растворенного в воде кислорода на медь-ионообменных нанокompозитах, установлении кинетических закономерностей и механизма сопряженных ионообменных и окислительно-восстановительных стадий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электровосстановление молекулярного кислорода из проточной дистиллированной воды проводили на тонком зернистом слое нанокompозита (НК) медь–сульфокатионообменник. Металл был осажден в гранулы макропористых сильнокислотных ионообменников Lewatit K2620 (Германия) и КУ-23 (Украина) химическим методом, описанным в [9]. Восстановление меди из противоионов проводили 6% щелочным раствором дитионита натрия. Сверхперколяционный по электронной проводимости кластер медных наночастиц выполнял роль переносчика заряда. Размер частиц металла был определен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазовым анализом (РФА). Физико-хи-

мические свойства синтезированных материалов приведены в табл. 1.

Были исследованы следующие ионные формы матриц: водородная, натриевая и смешанная  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ , загружаемых соответственно в катодное/анодные отделения электродно-мембранной установки. Электролизер состоял из двух анодных отделений с платиновыми анодами, отделенных от катодного мембранами МК-40 [10]. Катод представлял собой зернистый слой пористого медь-ионообменного нанокompозита с токоподводом из тонкой медной проволоки. Анодные отделения содержали зернистый ионообменник необходимой ионной формы. Катионообменные мембраны обеспечивали электропроводность и направленный перенос образующихся ионов из анодных камер в катодную. Высота зернистого слоя нанокompозита составляла  $l = 1 \times 10^{-2}$  м, сечение  $S = 1 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, объем загрузки  $V = 1 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Вода, насыщенная кислородом воздуха, пропускалась через электролизер снизу вверх с линейной скоростью  $u = 0.23 \times 10^{-2}$  м с<sup>-1</sup>. Поляризацию проводили от источника питания Б5-47 (Россия) постоянным током  $I = 1.5 \times 10^{-3}$  А, составляющим 0.4–0.5 от предельного диффузионного  $I_{\text{lim}}$  в зависимости от размера гранул нанокompозита.

Концентрацию окислителя фиксировали анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), экранированным металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента путем непрерывного аэрирования воды атмосферным воздухом и составляла  $8.06 \pm 0.36$  мг · л<sup>-1</sup>. Значение водородного показателя воды на выходе из катодного отделения определяли с помощью иономера АНИОН-4100 (Россия). Значения электропроводности воды фиксировали кондуктометром Cond 7110 (Германия).

Процесс редокс-сорбции кислорода проводили при катодной поляризации в течение 50 ч. По окончании эксперимента срезы зерен нанокompозита изучали при помощи цифрового микроскопа DigiMicro 2.0 (Китай) при 200-кратном увеличении. Отмечали геометрические границы промежуточной  $\xi_1(\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O})$  и конечной  $\xi_2(\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO})$  стадий последовательной химической реакции окисления металлического компонента нанокompозита. Это возможно, поскольку металл и продукты окисления имеют различную окраску: Cu – темно-коричневую,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – светло-коричневую, CuO – черную.

Потенциодинамические исследования были выполнены на тонкопленочных нанокompозитных электродах. С этой целью готовили углерод-полимерную пасту, которую допировали нанокompозитом и наносили в виде тонкой пленки на

стеклоуглеродную подложку — токоподвод. К 10% раствору полимерного связующего фторопласт-2 (Ф-2) в *n*-метилпирролидоне (NMP) прибавляли технический углерод марки Vulcan XC 72 и тщательно перемешивали. В полученную смесь добавляли раствор NMP — ацетон, отдельно приготавливаемый в объемном соотношении 1 : 1. Смесь подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 10 мин. Для электровосстановления кислорода использовали наноккомпозит с содержанием металлического компонента 20% от массы сажи, что отвечает его наиболее высокой активности в исследуемой реакции [11]. Предварительно восстановленный воздушно-сухой наноккомпозит тонко измельчали, добавляли в углерод-полимерную пасту и покрывали стеклоуглеродный электрод пленкой пасты толщиной  $\sim 1.0 \times 10^{-6}$  м.

Электровосстановление кислорода было выполнено на вращающемся дисковом электроде в термостатируемой трехэлектродной ячейке. Объем рабочего раствора составлял 30 см<sup>3</sup>, достаточно большой объем газовой фазы над ним (170 см<sup>3</sup>) обеспечивал постоянство концентрации кислорода в равновесном с ней растворе, насыщение проводили в течение 30 мин при атмосферном давлении. В последующем в процессе получения циклических вольтамперных кривых (ЦВА) поддерживали постоянство концентрации. Содержание кислорода в растворе составило 1.3 моль м<sup>-3</sup>. В рабочее отделение ячейки помещали стеклоуглеродный электрод (GC), площадь поверхности которого составляла  $S = 0.07$  см<sup>2</sup>. Поляризация осуществлялась при помощи потенциостата Elins ПИ-50-Pro (Россия) с компьютерным управлением. Измерения проводили при скорости развертки потенциала  $v = 0.002$  В с<sup>-1</sup> и заданной постоянной скорости вращения электрода  $\omega = 600$  об мин<sup>-1</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

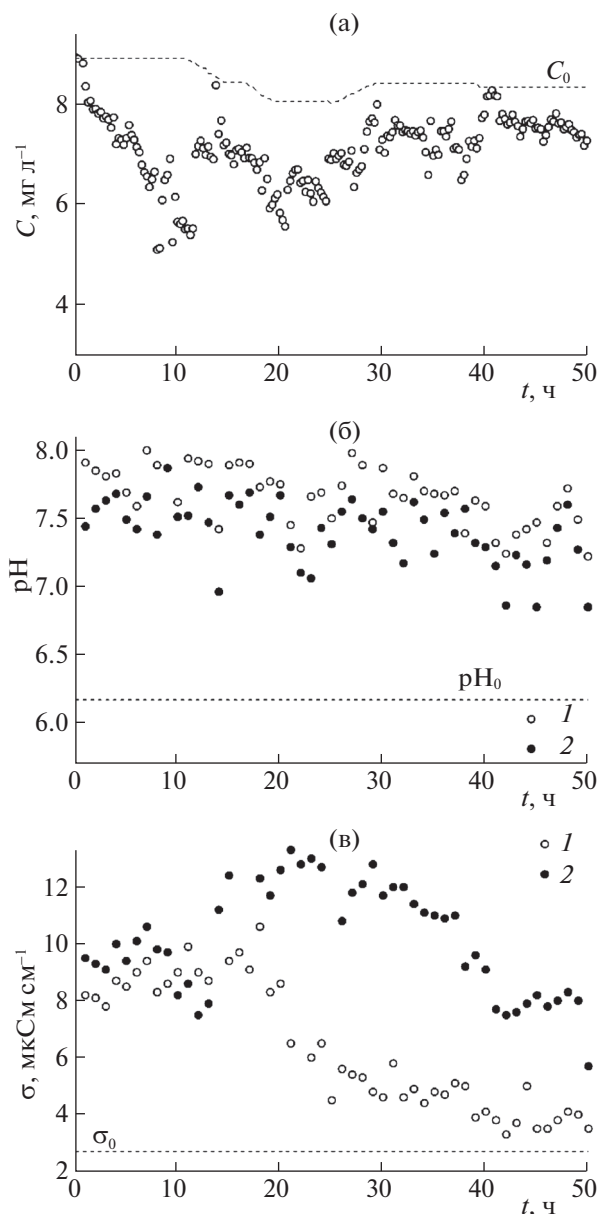
Предварительные исследования показали, что если проводить процесс электровосстановления кислорода, растворенного в воде, на ионообменной матрице Lewatit K2620 без металлического компонента, концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя практически не отличается от исходной, в то время как она существенно снижается на медьсодержащем наноккомпозите Cu<sup>0</sup>-Lewatit K2620. Процесс поглощения кислорода происходит не только на токоподводе, но и на зернистом слое наноккомпозита, выступающего в роли химически активного насыпного катода с высокоразвитой поверхностью.

В процессе электровосстановления кислорода, растворенного в воде, были исследованы медь-ионообменные наноккомпозиты, различающиеся природой и ионной формой полимерной

матрицы. Типичные кинетические кривые для концентрации кислорода, рН и электропроводности воды, прошедшей через тонкий зернистый слой медь-ионообменного наноккомпозита, представлены на рис. 1. Исследование процесса взаимодействия кислорода с медь-ионообменным наноккомпозитом в восстановленной металлической и натриевой ионной формах показывает, что в бестоковом режиме выравнивание концентрации кислорода на входе и выходе из слоя наступает уже после  $\sim 10$  ч эксперимента. При электрохимической поляризации после заметного понижения концентрация кислорода постепенно возрастает и к 40–50 ч достигает постоянного значения (рис. 1). Одновременно со снижением концентрации кислорода наблюдается повышение рН воды на выходе из зернистого слоя до 7.2–7.9, которое нормализуется к 40–50 ч до 6.8. При использовании Na<sup>+</sup>-формы ионообменных матриц электропроводность дистиллированной воды, величина которой на входе в катодное отделение составляет  $2.8 \pm 0.1 \times 10^{-6}$  См см<sup>-1</sup>, на выходе растет до  $\sim 14 \times 10^{-6}$  См см<sup>-1</sup> за счет дополнительного переноса катионов Na<sup>+</sup> из анодных отделений в катодное, а затем снижается до исходного уровня из-за постепенного перехода в H<sup>+</sup>-форму. При заданном поляризующем токе  $I = 1.5 \times 10^{-3}$  А полная смена формы ионообменника из натриевой в водородную займет  $\sim 100$  ч.

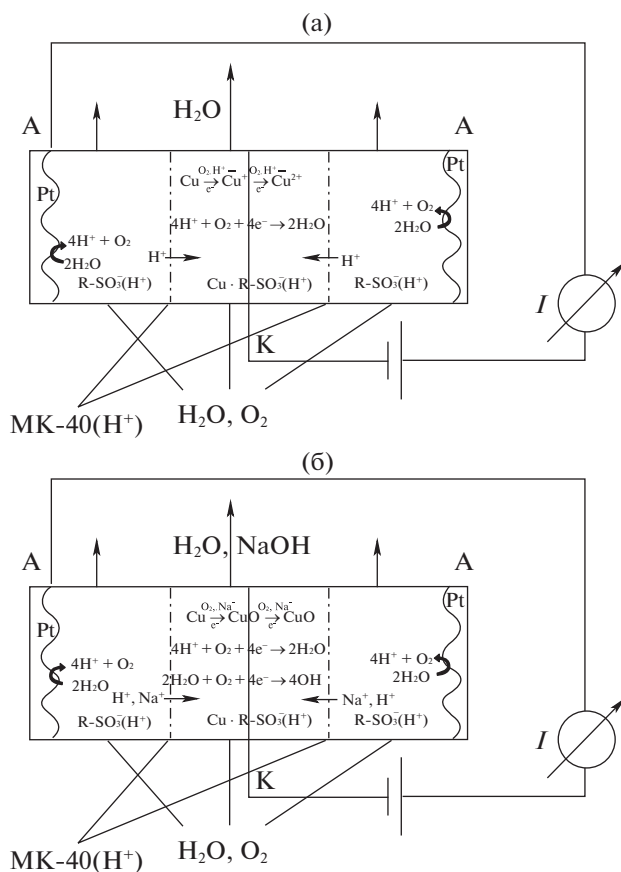
Остальные исследованные системы на основе ионообменной матрицы Lewatit K2620 ведут себя подобно описанной выше (табл. 2). Им свойственны общие закономерности с тем отличием, что ионная форма используемых материалов оказывает существенное влияние на состав воды, выходящей из сорбционно-мембранного электролизера, что видно по изменению рН и электропроводности (табл. 2). Для H<sup>+</sup>-формы первоначального повышения рН воды на выходе из слоя, как в случае натриевой формы, не наблюдается. Значение рН до фильтра смешанного действия составляет 6.0–6.3 и после 6.0–6.2, что характерно и для комбинированной формы: до ФСД водородный показатель воды составляет 5.9–6.3 и после 6.2–6.5. Водородная форма наноккомпозита не вызывает роста электропроводности, которая составляет  $\sigma = 3\text{--}8 \times 10^{-6}$  См см<sup>-1</sup>. Комбинированная форма оказывает минимальное воздействие на ионный состав выходящей воды и для нее  $\sigma = 3\text{--}4 \times 10^{-6}$  См см<sup>-1</sup>. При установке дополнительного фильтра смешанного действия после электролизера возможно снизить электропроводность обескислороженной воды до  $2 \times 10^{-6}$  См · см<sup>-1</sup>.

Исследовано электрохимическое поведение наноккомпозитов на двух ионообменных матрицах Lewatit K2620 и КУ-23. Различаются матрицы ионообменной емкостью и размером пор (табл. 1).



**Рис. 1.** Зависимости от времени концентрации  $C$  растворенного в воде кислорода на выходе из катодно поляризуемого зернистого слоя НК в системе  $\text{Cu}^0$ -Lewatit ( $\text{Na}^+$ )/Lewatit ( $\text{Na}^+$ ) (а), pH воды до и после ФСД (б), электропроводности воды  $\sigma$  (в);  $C_0$ ,  $\text{pH}_0$ ,  $\sigma_0$  – концентрация, водородный показатель и электропроводность воды на входе (пунктирные линии). Скорость протока воды  $u = 0.23 \text{ см с}^{-1}$ . Сила поляризующего тока  $I = 1.5 \times 10^{-3} \text{ А}$ ,  $I/I_{\text{lim}} = 0.4$ ; 1 – значения до ФСД, 2 – после ФСД.

При большем диаметре пор матрицы наночастицы активного металла более доступны для окисления, поэтому во всех случаях количество восстановленного кислорода несколько больше на композитах с основой КУ-23, чем Lewatit K2620 (табл. 3). Однако принципиального отличия в количественных показателях процесса электровос-



**Рис. 2.** Схемы процессов, происходящих при электровосстановлении кислорода на медь-ионообменных нанокompозитах в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -формах; К – проволочный медный катод,  $\text{Cu}^0\text{R} - \text{SO}_3^-\text{H}^+(\text{Na}^+)$  – насыпной зернистый слой НК, А – платиновые аноды,  $\text{R} - \text{SO}_3^-\text{H}^+(\text{Na}^+)$  – насыпные слои сульфокатионообменника, МК-40 – катионообменная мембрана. Ионная форма: а –  $\text{H}^+$ , б –  $\text{Na}^+$ .

становления растворенного в воде кислорода, кроме первоначального повышения pH воды на выходе в случае матрицы Lewatit K2620 в натриевой ионной форме, не отмечено. Повышенное значение pH можно объяснить тем, что макропористая смола Lewatit K2620 обладает более высокой ионообменной емкостью по сравнению с КУ-23 следовательно, содержит большее количество противоионов натрия, способных выйти в воду вместе с гидроксил-ионами.

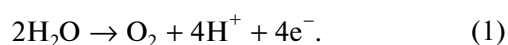
Для выяснения причин влияния ионной формы полимерной матрицы на водородный показатель воды рассмотрим процессы, протекающие в сорбционно-мембранной системе, схема которых приведена на рис. 2. В анодных отделениях происходит разложение воды с выделением газообразного кислорода и ионов водорода:

**Таблица 2.** Относительные концентрации  $C/C_0$  кислорода, pH и электропроводности воды. Исходные значения  $C_0 = 8.06 \pm 0.36 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 6.2 \pm 0.4$ ,  $\sigma_0 = 2.8 \pm 0.1 \times 10^{-6} \text{ См см}^{-1}$

Ионная форма (катод/анод)									
$t, \text{ ч}$	$\text{H}^+/\text{H}^+$			$\text{Na}^+/\text{Na}^+$			$\text{Na}^+/\text{H}^+$		
	$C/C_0$	$\text{pH}/\text{pH}_0$	$\sigma/\sigma_0$	$C/C_0$	$\text{pH}/\text{pH}_0$	$\sigma/\sigma_0$	$C/C_0$	$\text{pH}/\text{pH}_0$	$\sigma/\sigma_0$
Lewatit K2620									
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5	0.43	1.05	1.00	0.82	1.24	3.48	0.80	0.97	1.48
10	1.07	1.03	1.05	0.63	1.23	3.04	0.81	1.02	1.19
15	0.96	0.95	1.41	0.83	1.28	4.59	0.98	1.19	1.59
20	0.56	0.99	1.00	0.72	1.23	4.67	0.81	0.98	1.07
30	0.90	0.97	1.27	0.87	1.29	4.33	0.88	0.97	0.89
40	1.11	0.99	1.18	0.94	1.24	3.38	0.84	0.89	1.00
50	0.84	0.95	1.22	0.87	1.17	2.11	0.95	0.89	0.96
КУ-23									
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
5	0.71	0.91	—	0.55	1.00	—	0.72	0.99	0.96
10	0.71	1.03	—	0.64	0.98	—	0.94	0.99	0.85
15	0.93	1.03	—	0.64	1.03	—	0.88	1.02	0.85
20	0.83	1.13	—	0.83	1.13	—	0.89	0.98	0.85
30	0.87	1.24	—	0.69	1.11	—	0.92	0.98	0.77
40	0.81	1.09	—	0.97	1.07	—	0.83	1.01	0.73
50	0.59	0.97	—	0.95	1.07	—	0.76	0.98	0.73

**Таблица 3.** Пространственные координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$  парциальных стадий окисления медьсодержащих НК, степень редокс-сорбции кислорода  $\alpha_{\text{хим}}$ , количество поглощенного кислорода  $Q_{\text{хим}}$  за счет химического окисления НК и общее количество  $Q_{\text{O}_2}$  поглощенного кислорода за 50 ч

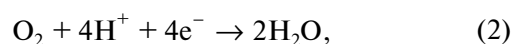
Ионообменная матрица	Ионная форма (катод/анод)	$I/I_{\text{lim}}$	$\xi_1$	$\xi_2$	$\alpha_{\text{хим}}$	$Q_{\text{хим}}, \text{ ммоль см}^{-3}$	$Q_{\text{O}_2}, \text{ ммоль см}^{-3}$
Lewatit K2620	$\text{H}^+/\text{H}^+$	0.4	$0.27 \pm 0.06$	$0.58 \pm 0.07$	$0.89 \pm 0.05$	$1.21 \pm 0.07$	$1.79 \pm 0.02$
	$\text{Na}^+/\text{Na}^+$		$0.52 \pm 0.02$	$0.82 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.02$	$0.89 \pm 0.02$	$1.75 \pm 0.03$
	$\text{Na}^+/\text{H}^+$		$0.40 \pm 0.03$	$0.90 \pm 0.02$	$0.60 \pm 0.04$	$0.82 \pm 0.02$	$1.18 \pm 0.02$
КУ-23	$\text{H}^+/\text{H}^+$	0.5	—	—	—	—	$1.76 \pm 0.04$
	$\text{Na}^+/\text{Na}^+$		$0.65 \pm 0.04$	$0.90 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.03$	$0.80 \pm 0.03$	$2.13 \pm 0.05$
	$\text{Na}^+/\text{H}^+$		$0.64 \pm 0.03$	$0.77 \pm 0.06$	$0.63 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.05$	$1.67 \pm 0.04$



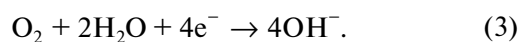
Дальнейший транспорт образующихся ионов водорода происходит под действием электрического поля путем перемещения по ионогенным группам сульфокатионообменника в катодное отделение через поры сульфокатионообменной мембраны МК-40. Находящийся в катодном отделении металл-ионообменный нанокompозит сорбирует эти противоионы. Ионная форма нанокompозита, загруженного в катодное отделение,

определяет среду, в которой протекает целевой процесс электровосстановления кислорода:

кислая среда ( $\text{H}^+$ -форма)



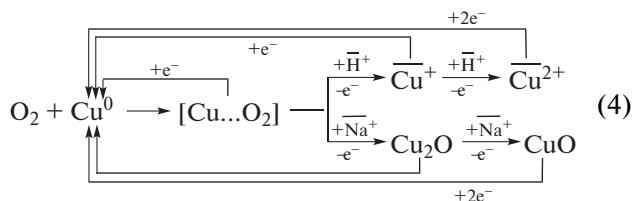
и нейтральная ( $\text{Na}^+$ -форма)



Кислород также химически взаимодействует с наночастицами меди нанокompозита, окисляя их. Для нанокompозита в водородной форме окисле-

ние происходит до ионов, которые преимущественно остаются в порах матрицы вблизи ионногенных групп, т.е. частично возможен переход в медную ионную форму. Водородная форма оказывает минимальное воздействие на ионный состав выходящего раствора. В случае натриевой формы сульфокатионообменной матрицы после начального периода, связанного с вытеснением противоионов натрия, восстановление кислорода в порах ионообменной матрицы протекает по пути (3), а поступающие в катодное отделение катионы водорода не только участвуют в процессе (2), но и связывают гидроксильные группы в молекулы воды, не давая заметно повышаться водородному показателю выходящей из электролизера воды. Таким образом, по достижении стационарного течения процесса поглощения кислорода во всех системах не наблюдалось заметного роста pH воды. Величина водородного показателя воды находилась в диапазоне 6–7.

Редокс-сорбция кислорода в результате химического взаимодействия с наночастицами меди происходит с образованием растворимых, сорбирующихся на ионногенных группах, или устойчивых оксидных продуктов окисления металла в зависимости от исходной ионной формы матрицы; катодная поляризация делает возможным обратное восстановление металла из оксидов или ионов



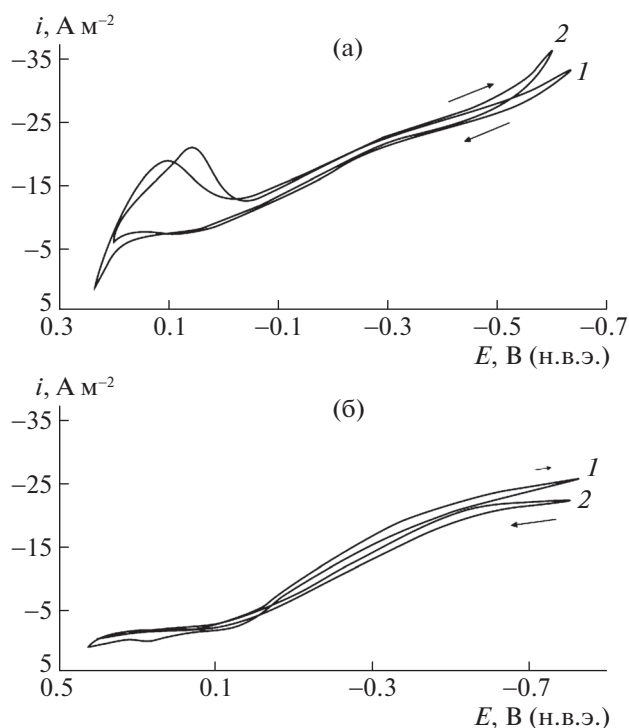
Анализ срезов зерен нанокompозита, выполненный после длительного процесса редокс-сорбции кислорода, показал, что наночастицы меди окисляются, как правило, с формированием островковых новообразований, что связано с вероятностным механизмом появления зародышей новой фазы [12] и неоднородным распределением электрического тока по объему гранулы нанокompозита. Для нанокompозита в натриевой форме наблюдалось незначительное количество зерен с проявлением четких границ парциальных стадий последовательного процесса окисления меди. В табл. 3 приведены координаты химических реакций  $\xi_i$  образования слоев оксидов меди по окончании 50-часового эксперимента. Для системы  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}(\text{H}^+)/\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  оксидных границ обнаружено не было вследствие окисления металла до ионов в соответствии с (4), однако для аналогичной системы на основе Lewatit K2620 в гранулах нанокompозита удалось зафиксировать движение границ парциальных стадий образования оксидов меди. Степень редокс-сорбции кис-

лорода  $\alpha_{\text{хим}}$  за счет его химического взаимодействия с наночастицами меди вычисляли по формуле [9]

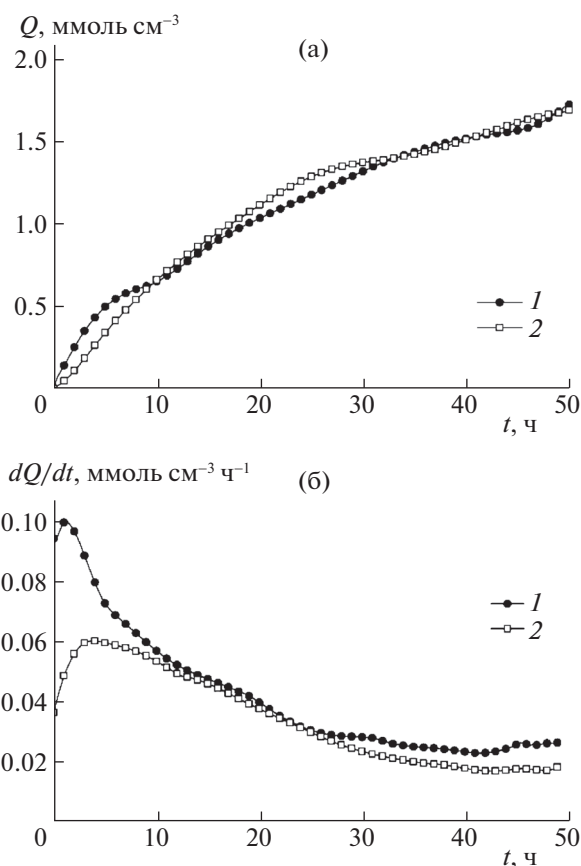
$$\alpha_{\text{хим}} = 1 - \frac{\xi_1^3 + \xi_2^3}{2}, \quad (5)$$

связывающей данную величину с координатами отдельных стадий химической реакции окисления меди. Числовые параметры  $\xi_1$  и  $\xi_2$  использовались для расчета количества химически восстановленного кислорода  $Q_{\text{хим}}$ , найденного из объемов образовавшихся оксидов. Видно, что химическая компонента представляет собой значительную часть от общего количества поглощенного кислорода  $Q$  при токе  $I/I_{\text{lim}} = 0.4\text{--}0.5$ . В электролизере, наполненном материалами в водородной форме, координаты парциальных стадий химической реакции продвинулись глубже к центру зерна нанокompозита, соответственно вычисленная по формуле (5) степень редокс-сорбции кислорода в этом случае больше, что говорит о более быстром окислении меди в кислой среде. Образующиеся ионы меди закрепляются в виде противоионов на фиксированных сульфогруппах матрицы, что подтверждается циклическими вольтамперометрическими кривыми.

Влияние ионной формы матрицы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) на кинетику реакции электровосстановления кислорода было изучено на углерод-полимерном пастовом электроде, модифицированном медьсодержащим нанокompозитом, в 0.1 М растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  соответственно. В кислой среде наблюдается пик восстановления продуктов окисления наночастиц меди кислородом (рис. 3). Несмотря на предварительную химическую регенерацию в процессе приготовления пасты нанокompозит контактировал с кислородом воздуха, что могло повлечь его окисление. Судя по потенциалам, пик принадлежит электровосстановлению ионов двухвалентной меди, возникающих в кислородсодержащей кислой среде в ходе ионизации меди [13]. В растворе сульфата натрия пик восстановления продуктов окисления отсутствует. Однако в условиях предварительного окисления он также может иметь место. В обоих случаях ионной формы значения предельного диффузионного тока по кислороду близки между собой. Необходимо обратить внимание на важное для электрохимического процесса обстоятельство. Перенапряжение выделения водорода на медьсодержащем нанокompозите в водородной форме ниже, чем в натриевой, что видно из более положительных значений потенциалов водородной области потенциодинамических кривых. Это означает, что в случае неоднородно распределенного тока возможно локальное повышение плотности тока и выделение водорода.



**Рис. 3.** Циклические вольтамперные зависимости электро-восстановления кислорода на тонкопленочном углеродсодержащем электроде, модифицированном  $\text{Cu}^0$ -Lewatit K2620 в различной ионной форме: а –  $\text{H}^+$ -форма, 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; б –  $\text{Na}^+$ -форма, 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Емкость нанокompозита  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 3.20 \pm 0.01$  мэкв  $\text{см}^{-3}$ . Скорость вращения электрода  $\omega = 600$  об  $\text{мин}^{-1}$ . Скорость развертки потенциала  $0.002 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Стрелками показаны прямой и обратный ход кривых; 1 и 2 – номера дублей.



**Рис. 4.** Количество восстановленного кислорода (а) и скорость поглощения кислорода (б) на нанокompозите  $\text{Cu}^0$  · Lewatit K2620; 1 –  $\text{H}^+$ -форма, 2 –  $\text{Na}^+$ -форма.

В целом кинетические зависимости количества поглощенного кислорода на электрохимически поляризованных нанокompозитах в различной исходной ионной форме (рис. 4) свидетельствуют о высокой начальной скорости редокс-сорбционного процесса, в особенности в случае нанокompозита в водородной форме. Постепенно скорость понижается и достигает постоянного значения, что следует из постоянного наклона кинетических кривых. Таким образом, электрохимическая поляризация обеспечивает существенное ускорение процесса редокс-сорбции кислорода и его стационарное течение в основном периоде, чему способствуют следующие электрохимические процессы. Электроокисление молекул воды с образованием на аноде ионов водорода, их миграция по ионогенным центрам полимерных матриц и мембран происходит непрерывно из анодных зон в катодную, где они принимают участие в реакции восстановления кислорода. Параллельно с кислородом происходит электровосстановление образующихся продуктов окисления.

Исследуемые в процессе электровосстановления нанокompозитные системы в различной ионной форме проявляют общие редокс-сорбционные свойства: ускорение процесса поглощения кислорода под действием электрического тока и выход на стационарный режим. Ионная форма оказывает воздействие на начальном этапе, когда высока химическая активность нанокompозита. На глубину обескислороживания, помимо формы ионообменной матрицы, оказывает влияние размер пор. Большое поровое пространство обеспечивает доступность наночастиц активного металла для окисления.

В стационарном периоде процесс поглощения кислорода, растворенного в воде, происходит с постоянной скоростью, обеспечиваемой равенством скоростей электрохимических стадий генерации ионов водорода, мигрирующих к месту кислородной реакции, и регенерации наночастиц меди в нанокompозите. Заметного повышения pH воды после прохождения катодно поляризуемого тонкого слоя нанокompозита не обнаружено.

Микроскопические и рентгеновские исследования выполнены в Центре коллективного пользования на научном оборудовании ВГУ. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 17-08-00426а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. et al.* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. V. 139. P. 3–28.
2. *Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заблоцкий В.И.* // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 5. С. 438–470.
3. *Gross M.S., Pisarello M.L., Pierpauli K.A. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 81–88.
4. *Martić I., Maslarević A., Mladenović S. et al.* // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 54. P. 1563–1567.
5. *Гурский В.С., Кирпиков Д.А., Харитонова Е.Ю. и др.* // *Журн. прикладной химии*. 2015. Т. 88. № 10. С. 1473–1477.
6. *Lebedeva V.I., Gryaznov V.M., Petrova I.V. et al.* // *Kinetics and Catalysis*. 2006. V. 47. P. 867–872.
7. *Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 6. P. 1002–1009.
8. *Полянский Л.Н., Гориков В.С., Вахнин Д.Д. и др.* // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 46–50.
9. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В.* *Нанокompозиты металл-ионообменник*. М.: Наука, 2009. 391 с.
10. *Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е., Полянский Л.Н. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 1. С. 155–160.
11. *Fernandez J.L., Walsh D.A., Bard A.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 1. P. 357–365.
12. *Соцкая Н.В., Кравченко Т.А., Таварткиладзе И.Н. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1983. Т. 57. № 3. С. 720–721.
13. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б.* *Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник*. М.: Наука, 2013. 365 с.