ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1729–1738

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.65;661.183.123.7

РАЗМЕР И СОДЕРЖАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЕ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОГО СТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА

© 2023 г. Т. А. Кравченко[a,*], Т. Е. Фертикова[b], И. А. Головин[a], А. Э. Мартынов[a]

[a] *Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

[b] *Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Россия*

**e-mail: krav280937@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.
После доработки 15.06.2023 г.
Принята к публикации 16.06.2023 г.

Исследованы медь-ионообменные композиты с частицами металлического компонента различных размеров и содержания в электровосстановлении растворенного в воде кислорода. Показано, что первичный размерный эффект имеет существенное значение для образцов с низкой емкостью по металлу: чем меньше размер частиц металла, тем выше скорость процесса. В то же время на высокоемких по металлу образцах процесс происходит примерно с одинаковой скоростью на частицах меди, полученных разными восстановителями, из-за близкого размера. Проявляется вторичный размерный эффект коллективного взаимодействия частиц металла. Выполнен совместный учет воздействия размера и содержания частиц металла с помощью предложенного наноразмерного комплекса, представляющего соотношение емкости и размера. Показано, что на уровне перколяции электронной проводимости наноразмерный комплекс достигает предельной величины, соответствующей наиболее высокой степени развития реакционной поверхности, что позволяет увеличить ток до предельно допустимого. Процесс восстановления кислорода происходит по нескольким маршрутам: за счет реакции электровосстановления на частицах меди в основном на поверхности зерен нанокомпозита и за счет автокаталитической химической реакции с электрорегенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокомпозита. В целом процесс электровосстановления кислорода выходит на интенсивный стационарный режим.

Ключевые слова: наночастицы металла, размерные эффекты, электровосстановление кислорода

DOI: 10.31857/S0044453723120154, **EDN:** BRAWUF

ВВЕДЕНИЕ

Очевидна важность размерных факторов в химических системах с малыми частицами и высокоразвитой поверхностью. Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью – одна из наиболее актуальных проблем современной химии гетерогенных систем [1–9]. Химические процессы сложны, в связи с чем не всегда однозначно можно сказать, как повлияют размерные факторы на направление, полноту и скорость превращений. Имеют место как монотонные изменения, так и скачкообразные или экстремальные [10–22].

Одной из основных задач физической химии наноразмерных систем является изучение металлсодержащих нанокомпозитов на основе ионообменных материалов. Бифункциональность и электроноионная проводимость определили их большую значимость в химическом и электрохимическом восстановлении кислорода и деоксигенации воды с целью предупреждения кислородной коррозии [23–28]. Решение проблемы коррозионной стойкости металлов особенно актуально в плане обеспечения должного качества питьевой воды, подаваемой населению [29, 30]. Растворенный кислород способен нарушать структуру трубопроводов, являясь коррозионным агентом, что, в свою очередь, вызывает антропотехногенное ухудшение качества питьевой воды.

Особенность восстановления кислорода на электрохимически поляризованных нанокомпозитных материалах – одновременное течение процесса по двум маршрутам – электрохимическому (за счет тока на поверхности зерна нанокомпозита) и химическому (за счет окисления наночастиц металла в порах). Процесс проходит по четырехэлектронному механизму восстановления кислорода до воды [25]. Сопряженные ионообменные процессы играют фундаментальную роль при редокс-сорбции [26]. Механизм и про-

дукты реакции зависят от множества разных факторов (содержания металлического компонента, высоты слоя нанокомпозита (НК), плотности поляризующего тока и др.). Это ставит заслуживающую внимания задачу исследования кинетики и динамики восстановления кислорода, растворенного в воде, и в первую очередь оценки роли размерных эффектов нанокомпозитов. В работе [31] рассмотрены эти эффекты для медьсодержащих нанокомпозитов в мягком допредельном режиме поляризации. Показана экспериментальная зависимость скорости электровосстановления кислорода от размера (первичный размерный эффект) и содержания (вторичный размерный эффект) наночастиц меди. В [32] был предложен наноразмерный комплекс, включающий одновременно оба эти фактора, с помощью которого была установлена однозначная его связь со скоростью электровосстановления кислорода. Важным представляется вопрос о том, какова роль наноразмерного комплекса в электровосстановлении кислорода на зернистом слое нанокомпозита в предельных по кислороду условиях поляризации.

Цель работы заключалась в исследовании роли размера и содержания частиц меди в процессе интенсивного стационарного электровосстановления кислорода в воде на медьсодержащем нанокомпозите на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили медьсодержащие нанокомпозиты на основе сульфокатионообменной матрицы с осажденной в нее металлической медью Cu^0·Lewatit K2620(Na^+) и растворённый в воде молекулярный кислород. Ионообменной матрицей для получения металлсодержащего нанокомпозита был выбран макропористый сульфокатионообменник Lewatit K2620, основные характеристики и методика осаждения меди в его поры приведены в [23, 27]. Изучены физико-химические свойства медьсодержащих нанокомпозитов (НК) с различными размерами и содержанием частиц меди, скорость поглощения кислорода на катодно поляризованных зернистых слоях нанокомпозитов.

Для определения размера частиц металлов, осажденных в ионообменную матрицу, был использован метод рентгенофазового анализа (РФА) [33]. Образцы нанокомпозитов готовили путем размещения зерен нанокомпозита на предметном стекле. Съемку проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с длиной волны λ, отвечающей медному излучению, в интервале углов 30–90°.

Средний размер кристаллитов металлов d в методе РФА рассчитывали по уравнению Селякова–Шеррера:

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

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.

Согласно полученным дифрактограммам (рис. 1) в интервале углов $15° < 2\theta° < 40°$ для Cu^0·Lewatit K2620 рассчитан средний размер медных частиц d в предположении отсутствия микронапряжений кристаллической решетки. Так, для образца с 10 циклами осаждения диаметр медных частиц составил 32 ± 1 нм.

Методика исследования электровосстановления кислорода состояла в катодной поляризации зернистом слое медь-ионообменного нанокомпозита (рис. 2). Условия эксперимента: высота слоя $L = 6$ см, сечение катодного отделения $S = 1.2 \times 10$ см^2, объем загрузки $V = 7.2$ см^3. Электролизер имеет два анодных отделения с платиновыми анодами, которые отделяются от катодного катионообменными мембранами МК-40. Катод выполняется из тонкой медной проволоки с загрузкой отделения зернистым слоем Cu^0·Lewatit K2620 в натриевой ионной форме. Анодные отделения содержат сульфокатионообменник Lewatit K2620, что обеспечивает ионную проводимость без введения растворимого электролита. Вода, насыщенная кислородом воздуха, пропускается через электролизер снизу вверх с линейной скоростью $u = 0.33$ см с$^{-1}$.

Сила максимально допустимого внешнего поляризующего тока на весь зернистый слой, т.е. предельного тока $I_{\lim}(L)$ на зернистом слое высотой L, равна [24]

$$I_{\lim}(L) = I_{\text{com}}\frac{AL}{1 + AL}, \quad (2)$$

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

$$I_{\text{com}} = zFSuC_0, \quad (3)$$

n – число электронов, участвующих в реакции; F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль); S – площадь сечения зернистого слоя; u – скорость протока воды; L – высота зернистого слоя. Постоянная A вычисляется по формуле

$$A = \frac{2\chi i_{\lim}(0)}{zFuR_0C_0}, \quad (4)$$

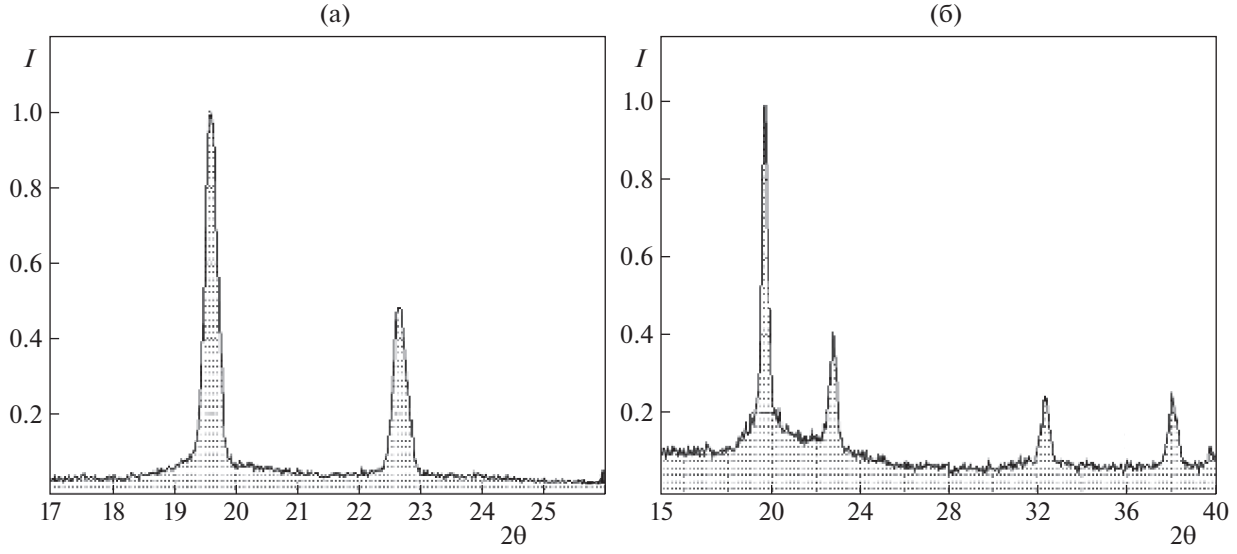

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для: а) медного порошка (эталон); б) медьсодержащего нанокомпозита Cu^0·Lewatit K2620 с 10 циклами осаждения меди.

где χ – коэффициент наполнения колонки зернами; $i_{lim}(0)$ – плотность предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на поверхности зерна НК на входе в реактор; R_0 – радиус зерна НК; C_0 – концентрация растворенного кислорода в воде на входе в реактор.

Уравнения (2)–(4) показывают, что максимальная величина задаваемого тока будет определяться плотностью предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на входе в катодное отделение, где концентрация кислорода наибольшая, и высотой зернистого слоя.

От источника питания Б5-47 (Россия) проводили поляризацию постоянным током *I*. Концентрация окислителя фиксировалась анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), который защищался металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего опыта путем непрерывной аэрации воды атмосферным воздухом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполнены эксперименты по получению медьсодержащих нанокомпозитов Cu^0·Lewatit K2620(Na^+) с различным размером наночастиц меди. В табл. 1 представлены физико-химические характеристики медь-ионообменных нанокомпозитов с различными циклами осаждения меди. Видно, что в первом цикле осаждения боргидридом натрия получаются частицы меди меньшего размера, чем дитионитом натрия, что может быть связано в некоторой степени с более отрицательным значением равновесного потенциала боргидрида натрия в щелочной среде, чем дитионита натрия (табл. 2).

Наблюдения показывают, что в процессе восстановления меди в ионообменную матрицу активно выделяется водород, что не может не сказаться на формировании размера частиц меди.

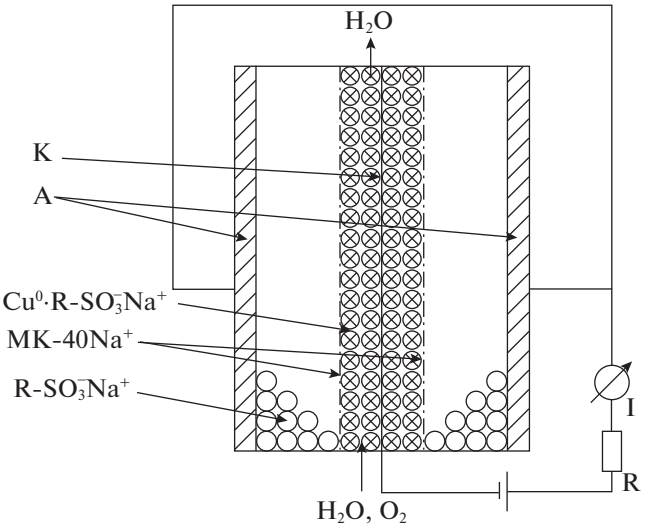

Рис. 2. Схема сорбционно-мембранного деоксигенатора воды высотой *L*: K – катод медный проволочный; A – аноды платиновые проволочные; МК-40 – сульфокатионообменная мембрана; $R–SO_3^-Na^+$ – гранулированный сульфокатионообменник; $Cu^0·R–SO_3^-Na^+$ – нанокомпозит; I – источник тока; R –регулируемое сопротивление.

Таблица 1. Зависимость размера частиц меди d от числа циклов N ее осаждения в ионообменную матрицу

Раствор восстановления	N	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	d, нм	Ссылки
0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M NaOH	1	1.04 ± 0.06	18 ± 6	[31]
0.10 M $NaBH_4$ + 0.63 NaOH	1	0.78 ± 0.06	10 ± 4	[31]
0.35 M $Na_2S_2O_4$ + 0.63 M NaOH	6	6.68 ± 0.07	23 ± 1	Эксперимент
0.10 M $NaBH_4$ + 0.63 M NaOH	6	6.26 ± 0.05	24 ± 1	Эксперимент

Обозначения: N – количество циклов осаждения меди, ε_{Cu^0} – емкость по меди, d – размер частиц меди.

Таблица 2. Стандартные равновесные потенциалы E^0 восстановителей при pH 14

Восстановитель	Полуреакция	E^0, В	Ссылки
$Na_2S_2O_4$	$S_2O_4^{2-} + 4OH^- = 2SO_3^- + 2H_2O + 2e^-$	−1.12	[23]
$NaBH_4$	$BH_4^- + 8OH^- = BO_2^- + 6H_2O + 8e^-$	−1.24	[23]

Согласно [34] восстановление металла может происходить по реакции:

$$Me_1^+ + 2BH_4^- + 6H_2O = Me_1^0 + B(OH)_3 + 7H_2. \quad (5)$$

К шести циклам осаждения размер наночастиц меди увеличивается и становится одинаковым для образцов, полученных обоими восстановителями. С ростом числа периодических циклов насыщения и восстановления новых частиц металла увеличение количества частиц приводит к более тесному их взаимодействию. Частицы могут одновременно увеличиваться в числе и расти вследствие адсорбции ионов металла и перекристаллизации, когда в электролитной среде (подвижные противоионы) маленькие частицы растворяются за счет микрогальванических элементов, а большие, напротив, растут. В ходе перекристаллизации происходит растворение мелких частиц (с более отрицательным значением потенциала), вследствие чего происходит рост более крупных. В пористой среде ионообменника с подвижными противоионами металла перекристаллизация идет по электроно-ионному механизму [24]

$$Me_n^0 \xrightarrow{Me^{z+}, ze^-} Me_{m+1}^0, \quad (6)$$

где n и m – число атомов металла в кристалле, $n < m$.

Таким образом, вследствие разницы редокс-потенциалов восстановителей можно ожидать меньшего размера частиц меди в случае применения боргидрида натрия, что и реализуется в процессе однократного ионообменного насыщения и химического восстановления противоионов металла до металлических наночастиц. Однако переход от одного цикла осаждения меди в ионообменную матрицу к нескольким нивелирует различия в размерах наночастиц, полученных разными восстановителями, что может быть связано с адсорбцией и перекристаллизацией в коллективах наночастиц.

На полученных катодно поляризованных зернистых слоях высокоемких по металлу нанокомпозитов исследована скорость восстановления растворенного в воде кислорода. Скорость восстановления кислорода, растворенного в воде, исследовали при силе катодного тока I, не превышающей максимально допустимую для заданной высоты зернистого слоя силу тока $I_{lim}(L)$. Расчет поляризующего тока проводили по уравнениям (1)–(3). При концентрации кислорода в воде $C_0 = 0.25 \times 10^{-6}$ моль/л провели расчёт общего тока и постоянной A, после чего рассчитали значение предельного тока $I_{lim}(L)$. При следующих условиях эксперимента: $L = 6$ см, $\chi = 0.7$, $i_{lim}(0) = 0.1$ мА см$^{-2}$, $u = 0.33$ см с$^{-1}$, $R_0 = 0.028$ см найдено: $I_{com} = 33.4$ мА, $A = 0.29$ см$^{-1}$, $I_{lim}(L) = 21.1$ мА. Катодная поляризация зернистого слоя нанокомпозита осуществлялась предельно возможным до выделения водорода током ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

В ходе эксперимента на высокоемких нанокомпозитах получены кривые зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катодно поляризуемых зернистых слоев нанокомпозитов, синтезированных с применением различных восстановителей. При сравнении экспериментальных кривых, полученных в течение длительного периода протекания процесса (100 ч), можно наблюдать близкие в пределах воспроизводимости концентрации кислорода и скорости его поглощения на на разных образцах (рис. 3 и 4). Ранее было показано [31], что первичный размерный эффект восстановления кислорода медьсодержащим нанокомпозитом имеет существенное значение для образцов с низкой емкостью и в мягких условиях поля-

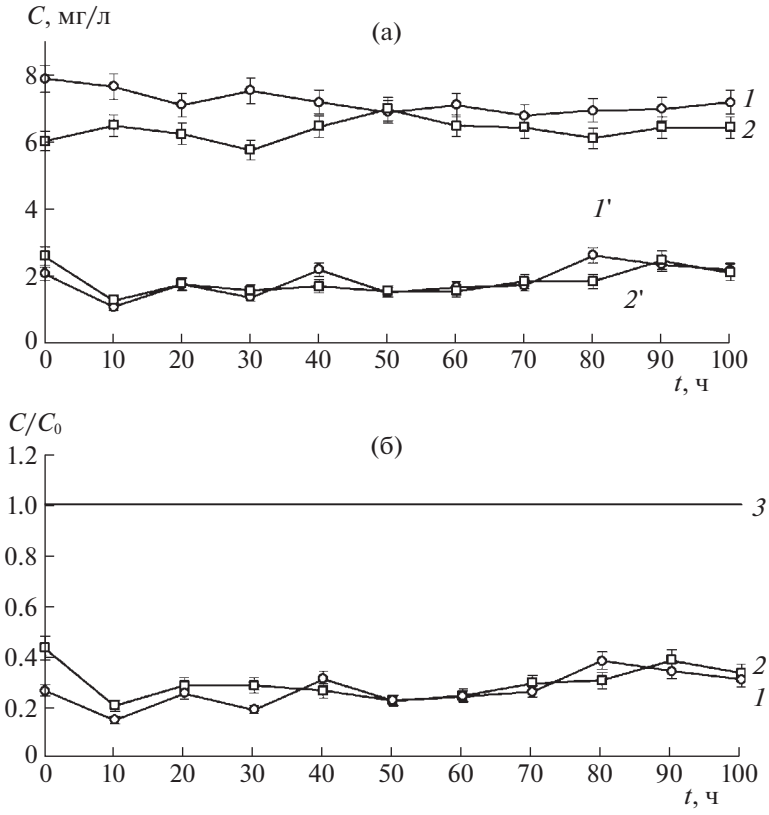

Рис. 3. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов, восстановленных разными реагентами: *1* – восстановитель $Na_2S_2O_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$, *2* – восстановитель $NaBH_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.26$ мэкв см$^{-3}$. Кривые: *1, 2* – концентрация кислорода C_0 на входе в зернистый слой; *1', 2'* – концентрация кислорода C на выходе из зернистого слоя НК, *3* – относительная концентрация кислорода на входе. Сила тока $I = 21$ мА, относительный ток ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

ризации ($I/I_{lim}(L) \approx 0.36$). Чем меньше размер, тем больше скорость процесса. Факт образования частиц металла одинакового размера для разных образцов, наблюдаемый при увеличении числа циклов осаждения меди, и соответственно выравнивания скорости процесса восстановления кислорода в предельных условиях поляризации оказывается весьма полезным для последующего выбора способа осаждения металла.

Как видно из табл. 3 (образцы 1 и 2), количество поглощенного кислорода может превышать количество восстановленного кислорода за счет электричества согласно закону Фарадея, что свидетельствует о других маршрутах восстановления кислорода, кроме непосредственно электрохимического. Потребление кислорода идет как за счет тока, так и химического окисления наночастиц меди. Так как наночастицы меди окисляются, то скорость процесса со временем уменьшается, что делает вклад электрохимической стадии более значимым. Многократное осаждение металла обеспечивает возможность повышения поляризующего тока вследствие развития реакционной площади поверхности. Постоянство скорости процесса в течение длительного периода поляризации свидетельствует о том, что система выходит на интенсивный (предельный) стационарный режим.

Исследования в мягком режиме поляризации ($I/I_{lim}(L) \approx 0.36$) [31] показали, что при емкости металла примерно 5 мэкв см$^{-3}$ происходит скачкообразное повышение скорости процесса в связи с наступлением порога перколяционной электронной проводимости композита с достаточно большим содержанием наночастиц металла. Проявляется вторичный размерный эффект коллективного взаимодействия малых частиц. В этом отношении образец с емкостью $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$ вполне удовлетворяет условию насыпного электрохимически поляризуемого материала.

Из сравнения его с образцом более высокой емкости по меди $\varepsilon_{Cu^0} = 9.38$ мэкв см$^{-3}$ видно, что в обоих случаях концентрация кислорода на вы-

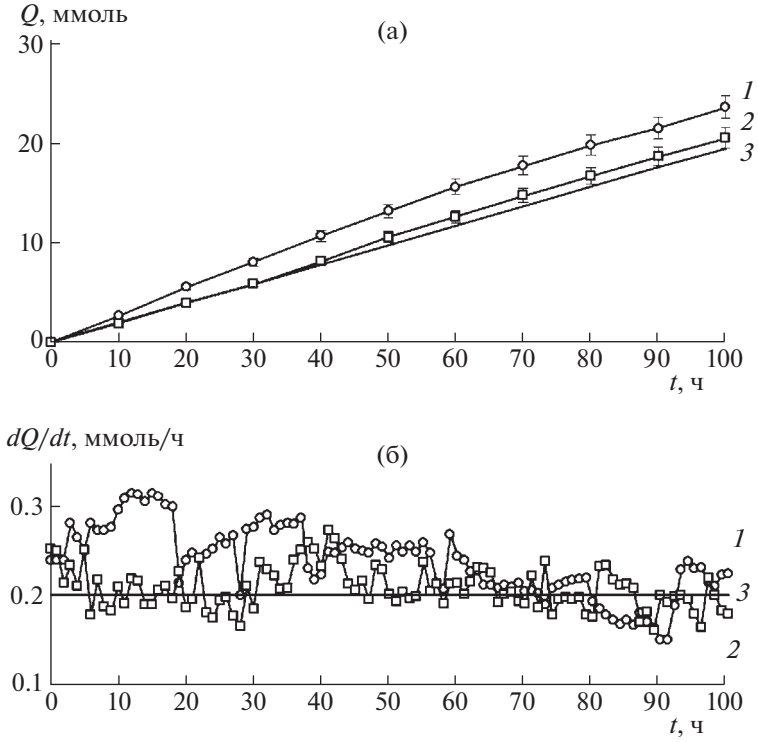

Рис. 4. Кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов, восстановленных разными реагентами: *1* – восстановитель $Na_2S_2O_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.68$ мэкв см$^{-3}$, *2* – восстановитель $NaBH_4$, $\varepsilon_{Cu^0} = 6.26$ мэкв см$^{-3}$. Кривые *1*, *2* – общее количество поглощенного кислорода; *3* – количество кислорода, поглощенного за счет тока. Сила тока $I = 21$ мА, относительный ток ($I/I_{lim}(L) \approx 1$).

ходе из зернистого слоя существенно снижается по сравнению с концентрацией на входе (рис. 5). Однако кинетическая кривая для концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя образца с большей емкостью по меди идет выше, это связано с побочным электровыделением водорода. С понижением силы заданного поляризующего тока от 21 мА до 17 мА после 30 ч были смягчены условия поляризации, чтобы остановить образование H_2 в катодной камере.

По данным о концентрации построены кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) электровосстановления кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита (рис. 6). Количество поглощенного O_2 для образцов с разной емкостью отличается. Снижение количества поглощенного кислорода высокоемким образцом связано с проявлением вторичного размерного эффекта. С увеличением числа наночастиц меди возрастает число эффективных контактов между

Таблица 3. Экспериментальные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокомпозита. Время эксперимента 100 ч

№	Восстановитель	N	d, нм	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	I, мА	Q, ммоль	Q^*, ммоль
1	0.35 M $Na_2S_2O_4$, 0.63 M NaOH	6	23 ± 1	6.68 ± 0.07	21	23.7 ± 3.0	20.0
2	0.1 M $NaBH_4$, 0.63 M NaOH	6	24 ± 1	6.26 ± 0.05	21	20.6 ± 3.0	20.0
3	0.35 M $Na_2S_2O_4$, 0.63 M NaOH	10	32 ± 1	9.38 ± 0.01	21 (30 ч) 17 (70 ч)	16.4 ± 3.0	14.8

Обозначения: № – номер образца НК, N – количество циклов осаждения меди, d – размер частиц меди, ε_{Cu^0} – емкость НК по меди, I – поляризующий ток, Q – количество поглощенного O_2, Q^* – количество восстановленного O_2 по закону Фарадея.

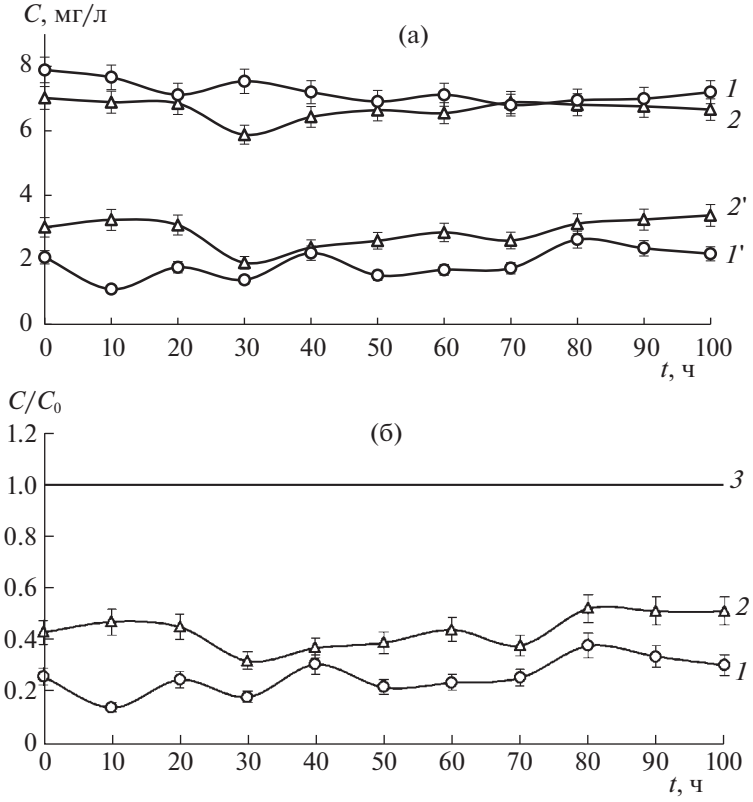

Рис. 5. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода *C* (а) и относительной концентрации кислорода *C*/*C*o (б) в воде на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов с различной емкостью: ε_{Cu^0} = 6.68 (*1*), 9.38 мэкв см$^{-3}$ (*2*) . Кривые: *1*, *2* – концентрация кислорода *C*o на входе в зернистый слой; *1'*, *2'* – концентрация кислорода *C* на выходе из зернистого слоя НК, *3* – относительная концентрация кислорода на входе. Восстановитель $Na_2S_2O_4$. Сила тока: *I* = 21 мА (*1*), 21 мА до 30 ч, *I* = 17 мА от 30 ч (*2*).

ними, вследствие чего нанокомпозит приобретает высокую электронную проводимость. Свойства материала начинают приближаться к компактному металлу, из-за чего становится возможным выделение водорода, которое затрудняет процесс электровосстановления кислорода из воды. Кроме того, образец с высокой емкостью имеет больше наночастиц металла, они занимают большее пространство в порах ионообменной матрицы, тем самым замедляя диффузию молекулярного кислорода к центру зерна. Снижается общая скорость процесса, так как со временем химическая активность нанокомпозитного материала уменьшается.

Таким образом, при поляризации током *I* = = 21 мА ($I/I_{lim}(L) \approx 1$) возможно побочное выделение водорода на нанокомпозите с большей емкостью по металлу, что связано с проявлением вторичного размерного эффекта. Достигается высокая поверхностная плотность наночастиц. Между ними возникают эффективные взаимодействия и происходит делокализация заряда. При этом свойства материала, такие как электронная проводимость, приближаются к свойствам компактного металла [24].

В целом для обоих образцов характерно превышение общей скорости процесса над токовой составляющей (табл. 3, образцы 1 и 3), что говорит о нескольких маршрутах реакции восстановления кислорода. Основной вклад вносит стадия электрохимического восстановления кислорода, а оставшийся кислород довосстанавливается за счет химического окисления наночастиц меди до оксида меди (I).

Экспериментально выявлено [32], что с повышением емкости ε возрастает радиус частиц r_0.

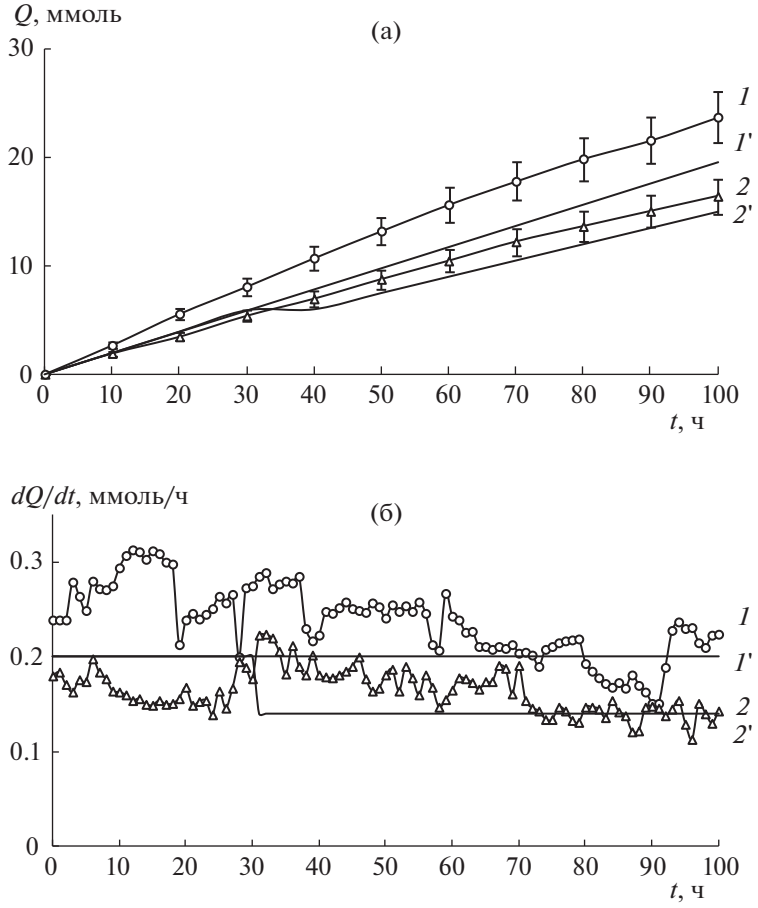

Рис. 6. Кинетические зависимости количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокомпозита Cu^0 Lewatit K2620(Na^+) для образцов с различной ёмкостью: ε_{Cu^0} = 6.68 (*1*), 9.38 мэкв см$^{-3}$ (*2*). Кривые: *1*, *2* – общее количество поглощенного кислорода; *1'*, *2'* – количество кислорода, поглощенного за счет тока. Восстановитель $Na_2S_2O_4$. Сила тока: I = 21 мА(*1*), I = 21 мА до 30 ч, I = 17 мА от 30 ч (*2*).

В связи с этим первичный и вторичный размерные эффекты оказываются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс $f = \varepsilon/r_0$. Нормирование количества поглощенного кислорода Q на величину f четко определяет перколяционную область значений емкости, начиная с которой удельное количество поглощенного кислорода остается практически постоянным. Как следует из табл. 4, это условие сохраняется при интенсивном стационарном процессе, т.е. при поляризации предельным током, соответствующим значению предельного внешнедиффузионного тока по кислороду на выходе воды из зернистого слоя ($I/I_{lim}(L) \approx 1$). На пороге перколяции наблюдается высокое значение количества поглощенного кислорода, нормированное на наноразмерный ком-

Таблица 4. Наноразмерный комплекс f в редокс-сорбции растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокомпозита. Время эксперимента 100 ч

№	N	ε_{Cu^0}, мэкв см$^{-3}$	d, нм	$f \times 10^{-7}$, мэкв см$^{-4}$	I, мА	Q, мэкв см$^{-3}$	$(Q/f) \times 10^7$, см
1	6	6.68 ± 0.07	23 ± 1	0.581 ± 0.013	21	13.2 ± 1.7	22.7 ± 3.0
3	10	9.38 ± 0.01	32 ± 1	0.586 ± 0.009	21 (30 ч) 17 (70 ч)	9.1 ± 1.7	15.5 ± 3.0

Обозначения: № – номер образца НК, N – количество циклов осаждения меди, d – размер частиц меди, ε_{Cu^0} – емкость НК по меди, I – поляризующий ток, Q – количество поглощенного O_2, f – наноразмерный комплекс.

плекс. Однако это значение резко снижается с повышением емкости нанокомпозита по меди из-за сильных коллективных взаимодействий частиц металла, заключающихся в проявлении вторичного размерного эффекта. Снижение Q/f свидетельствует о неэффективности процесса восстановления кислорода при выбранном размерном комплексе.

Полученные экспериментальные результаты позволяют развить представления о маршруте и механизме отдельных стадий. Процесс электровосстановления кислорода происходит в катодной камере с насыпным зернистым слоем химически активного металла на поверхности и в порах ионообменной матрицы (рис. 2). Часть кислорода восстанавливается электрохимически за счёт тока, взаимодействуя с противоионами водорода $\overline{H}^+$, которые поступают из анодной камеры через катионообменную мембрану:

$$O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ (на катоде)}, \quad (7)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4\overline{H}^+ + 4e^- \text{ (на аноде)}. \quad (8)$$

Другая часть кислорода восстанавливается химически. Химическое восстановление происходит за счёт окисления им наночастиц меди. Поляризация зернистого слоя нанокомпозита в предельном режиме делает возможным последующее электровосстановление образовавшихся оксидов меди до металлической меди с дальнейшим повторением цикла восстановления кислорода [32], о чем свидетельствуют нарушенные пространственные границы химических реакций окисления меди на срезах зерен нанокомпозита. Образовавшиеся оксиды меди наряду с кислородом могут принимать участие в катодном процессе, восстанавливаясь за счет тока до наночастиц свежевосстановленной химически активной меди Cu*.

На рис. 4 и 6 показано, как меняется со временем скорость поглощения кислорода. Как правило, в начале процесса она наиболее высокая. Постепенно уменьшаясь, достигает постоянного уровня, соответствующего количеству пропущенного электричества. Учитывая высокую химическую активность наночастиц меди, с большой вероятностью можно допустить их участие в автокаталитическом химическом восстановлении кислорода, в котором окисленные частицы меди непрерывно катодно регенерируются с образованием свежевосстановленных активных центров Cu*. В основной период скорость окисления наночастиц соизмерима со скоростью их электровосстановления:

$$Cu^* \underset{2e^-}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} Cu_2O \underset{2e^-}{\overset{O_2}{\rightleftarrows}} CuO, \quad (9)$$

за счет чего устанавливается интенсивный квазистационарный режим поглощения кислорода в целом.

Таким образом, процесс поглощения кислорода происходит по нескольким маршрутам: кислород поглощается за счет реакции электровосстановления на частицах меди в основном на поверхности зерен нанокомпозита (7), автокаталитическая химическая реакция кислорода с электрорегенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокомпозита (9). За счет постоянной электрогенерации ионов водорода на анодах и электрорегенерации наночастиц меди в катодной зоне устанавливается квазистационарный режим сорбции и восстановления растворенного кислорода из воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект № FZGU-2023-0006. [The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2023–2025, project No. FZGU-2023-0006.]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.В.* Нанохимия: учебное пособие М.: КДУ, 2007. 333 с.
2. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 679 с.
3. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности М.: Интеллект, 2008. 568 с.
4. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур, наноматериалов М.: КомКнига, 2006. 532 с.
5. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии М.: Техносфера, 2006. 336 с.
6. *Мелихов И.В.* Физико-химическая эволюция твердого тела М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. 309 с.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах М.: Химия, 2000. 672 с.
8. *Сергеева О.В., Рахманов С.К.* Введение в нанохимию: пособие для студ. хим. фак. Минск: БГУ, 2009. 175 с.
9. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика: научное издание. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2010. 504 с.
10. *Трипачев О.В., Тарасевич М.Р.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 835 [Tripachev O.V. and Tarasevich M.R. // Russ. J. Phys. Chem. A, 2013. V. 87. P. 820].
11. *Lu Y. and Chen W.* // J. Power Sources, 107 (2012). P. 107.

12. *Cuenya B.R., Behafarid F.* // Surface Science Reports, 70 (2015). P. 135.
13. *Sarkar S., Guibal E., Quignard F. et al.* // J. Nanopart Res (2012) 14: P. 715.
14. *Erikson H., Lusi M., Sarapuu A. et al.* // Electrochimica Acta. V. 188 (2016). P. 301.
15. *Selvaraju T., Ramaraj R.* // PRAMANA – Indian Academy of Sciences V. 65. № 4. J. of October 2005 Physics. P. 713.
16. *Ting Ch.-Ch., Liu Ch.-Hs., Tai Ch.-Y. et al.* // J. of Power Sources. 2015. № 280. P. 166.
17. *Reske R., Mistry H., Behafarid F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. № 136. P. 6978.
18. *Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R F. et al.* // Nature Materials. 2013. № 12. P. 919.
19. *Proch S., Wirth M., White H.S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. № 135. P. 3073.
20. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Иванцов М.И. и др.* // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1356–1360 [*Chernavsky P.A., Pankina G.V., Ivantsov M.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A, 2013. V. 87. № 8. P. 1356–1360].
21. *Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. № 115. P. 5429–5434.
22. *Ярославцев А.Б.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9–10. С. 8–18 [*Yaroslavtsev A.B.* // Nanotechnologies in Russia, 2012. V. 7. Nos. 9–10. P. 437.]
23. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В.* Нанокомпозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
24. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б.* Электрохимия металл-ионообменных нанокомпозитов. М.: Наука; 2013. 365 с.
25. *КравченкоТ.А., Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е. и др.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1524. [*Kravchenko T.A., Vakhnin D.D., Pridorogina V.E. et al.* // Russ. J. of Electrochemistry, 2019. V. 55. № 12. P. 1251].
26. *Вахнин Д.Д., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 749 [*Vakhnin D.D., Polyanskii L.N., Kravchenko T.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A, 2019. V. 93. № 5. P. 793].
27. *Фертикова Т.Е., Фертиков С.В., Исаева Е.М. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 43. С. 614 [*Fertikova T.E., Fertikov S.V., Isaeva E.M.,* et al. // Condensed Matter and Interphases (in Russian), 2021. V. 23. № 4. P. 614].
28. *Вахнин Д.Д. Полянский Л.Н., Козадеров О.А.* и др. // Российские нанотехнологии, 2022. Т. 17. № 6. С. 799 [*Vakhnin D.D., Fertikova T.E., Polyanskii L.N. et al.* // Nanobiotechnology Reports, 2022. V. 17. № 6. P. 811].
29. СанПиН 2.1.3684-21 “Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий”. 66 с.
30. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. 1143 с.
31. *Кравченко Т.А., Шевцова Е.А., Крысанов В.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 5. С. 630 [*Kravchenko T.A., Shevtsova E.A., Krysanov V.A.* // Sorption and Chromatographic Processes, 2021. V. 21. № 5. P. 630].
32. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. и др.* // 16-е Совещание с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Московская обл., г. Черноголовка, 27 июня–03 июля 2022 г. С. 171–173. *web-site*: http://fpssi16.altes.su/
33. *Миркин Л.И.* Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство: Получение и измерение рентгенограмм. М.: Наука, 1976. 326 с.
34. *Muraviev D.N., Domenech B., Bastos-Arrieta J. et al.* // Ion Exchange Technologies. 2012. P. 35–72.